RODICA POPESCU

GEOCHIMIA PETROLULUI

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
– 1997 –

Referenţi ştiinţifici: Prof. dr. **GHEORGHE C. POPESCU**
Conf. dr. **LUCIAN MATEI**



Şos. Panduri, 90-92, Bucureşti - 76235; 410.23.84

Tehnoredactare computerizată: **Lucian Petrescu**

ISBN: 973 – 575 – 076 – 7

CUPRINS

INTRODUCERE

O prima functie a GEOCHIMIEI PETROLULUI, este aceea de a prezice, inaintea activitatii de foraj, volumul si calitatea petrolului, dintr-o structura de capcana, pe baza datelor obtinute din lucrarile de prospectiune realizate asupra acumularii respective.

In ultimii 30 de ani, pe baza intelegerii proceselor geologice care au dus la formarea unor acumulari comerciale de petrol valorificate in urma previziunilor cu caracter geochimic, au fost exploatate cantitati insemnate de hidrocarburi.

Scheme generale in ceea ce priveste relatia dintre originea petrolului si migratia hidrocarburilor in structuri de capcana dateaza din anii 1960-1970, perioada in care au fost obtinute rezultate deosebite in ceea ce priveste integrarea datelor din programele de cercetare stiintifica cu cele din activitatea de explorare si exploatare a acumularilor de petrol cunoscute si de perxpectiva.

In ajutorul cercetarii geochimice pentru petrol s-a venit cu echipamente de inalta tehnicitate si rezolutie (gaz cromatografie, spectrometrie de masa) care au facut posibile masurarea unor parametrii specifici pe numeroasele probe colectate sistematic in programele de explorare.

Beneficiind de concepte adecvate si utilizand aparatura sensibila geochimia organica a inceput sa ocupe un loc major in strategia explorarii petrolului. O mare parte din realizarile geochimiei organice au avut un impact major asupra lucrarilor de explorare pentru petrol. Lista acestora este mare si fara a le insirui in ordinea importantei le vom enumera pe cele care au implicatii majore in procesele de generare, maturizare, migratie, alterare si distributie geologica a petrolului:

1. compozitia kerogenului si rolul sau in formarea petrolului;
2. carbunele - o roca potential sursa de petrol;
3. cercetari prin metode de rutina (piroliza, caracterele optice) a caracterului de roca sursa pentru petrol;
4. identificarea biomarkerilor (fosile geochimice) si utilizarea lor in intelegerea materiei sursa pentru petrol, evolutiei catagenetice si stabilirea relatiei petrol - roca sursa;
5. migratia primara a petrolului si importanta sa in cadrul migratiei ca faza de hidrocarburi;
6. compozitia si proprietatile fiecarui petrol, istoria sa geologica / geochimica, natura si importanta fiecarui final de "crude oil" (rasini si asfaltene);
7. stabilirea scarii geologice a bazinelor si a modelarii geochimice tinand cat mai mult cont cantitativ de procesele de generare, migrare si acumulare a hidrocarburilor;
8. integrarea datelor geologice si geochimice pe baza distributiei mondiale si a compozitiei in hidrocarburi a petrolurilor, in cadrul istoriei geologice globale.

O mare parte din aceste probleme au fost studiate de un numar insemnat de cercetatori de-a lungul timpului. Credem ca dintre acestia o contributie deosebita au avut-o urmatorii: Hunt (1979), Tissot si Welte (1984) - corelatii intre observatiile practice si programele stiintifice de explorare pentru petrol; Smith (1971) - stidii privind compactarea rocilor sedimen- tare; Tissot si Espitalie (9175) - lucrari privind cinetica formarii petrolului si gazelor; Neglia (1979) si Ungerer et al. (1983) - investigatii privind relatiile de faza in migratia petrolului; Bishop et al. (1983) - idei privind balanta de masa in procesele care se desfasoara in rocile sursa de petrol; Hubbert (1953) si Durand et al. 91984) - teorii privind migratia petrolului.

Realizarile din domeniul descoperirii de noi acumulari de petrol se datoreaza in mare parte utilizarii geochimiei organice in acest scop, iar dezvoltarea deosebita a tehnicilor de lucru a facut posibila punerea acesteia in slujba explorarii pentru hidrocarburi. Virtual, orice mare companie petroliera investeste acum zeci de milioane de dolari anual pentru studii geochimice.

In actuala perioada, geochimistii au inteles necesitatea utilizarii in beneficiul cunoasterii a experientei geologilor de explorare; vorbesc aceiasi limba cu acestia si cauta sa le dea raspunsuri adecvate, cu promtitudine si bine documentate stiintific celor mai multe din intrebarile acestora, aparute in special datorita presiunii concernelor care subventioneaza programele de cercetare.

Comunicarea permanenta geochimist - geolog de explorare face posibil ca in urmatorii ani sa se avanseze in cunoasterea proceselor care duc la generarea si acumularea hidrocarburilor, cu implicatii majore economice.

1. CARACTERIZAREA CHIMICA A PETROLULUI (CRUDE OIL) SI A GAZELOR NATURALE

PETROLUL (CRUDE OIL) este un amestec de substante lichide, care contine solubilizate o mare cantitate de gaze (sute de m^3/t petrol) si o cantitate mai mica de componenti solizi, dispersati, in parte, coloidal. Apare ca o faza unica, lichida, mentinuta ca atare de presiunea ridicata la care se gaseste, 200- 300 atm, care permite solubilizarea reciproca a diferitilor sai componenti. Solubilitatea gazelor este influentata major de temperatura si presiune, dar si de compozitia chimica a petrolului. Astfel, petrolurile parafinoase asigura o solubilitate mai mare pentru gaze decat celelalte.

Zacamintele de petrol sunt localizate in structuri specifice cunoscute cu numele de "structuri de capcana", reprezentate prin anumite configuratii stratigrafice, structurale, tectonice, etc. In aceste structuri se gaseste in echilibru cu "cupola de gaze" sub presiune (CH_4) si cu "ape de zacamant", ape subterane cu compozitie chimica net diferentiata-concentratie insemnata de NaCl si $CaCl_2$, si insaracire pana la lipsa de sulfati, carbonati, bicarbonati.

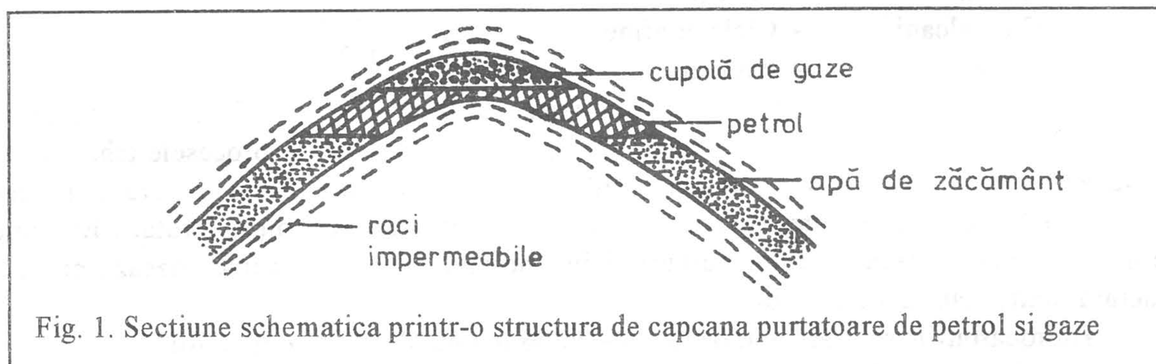


Fig. 1. Sectiune schematica printr-o structura de capcana purtatoare de petrol si gaze

Petrolul, indiferent de varsta si provenit din diferite zone de pe Pamant, se caracterizeaza printr-o compozitie chimica elementara foarte simpla si foarte omogena:

C - 83 - 87 %
H - 11 - 16 %
O - 0 - 2,5 %
N - 0 - 1 %
S - 0 - 5 %
Cenusa - 0,01 - 0,05 %

Suma C + H > 96 % sau chiar mai mult de 98 % in totalul elementelor.

In favoarea celor afirmate vin datele din Tabelul 1.

Tabelul 1. Compozitia chimica a petrolului

Zacamant	C %	H %	O %	S %	N %
MORENI (neparafinos)	86,7	12,2	0,62	0,26	0,22
MORENI (parafinos)	86,2	13,2	0,32	0,16	0,12
GROZNÎI	86,4	13,0	0,40	0,12	0,06
PENSYILVANIA	86,0	13,9	-	0,05	-

Acestei omogenitati a compozitiei elementare a petrolului, ii corespunde o compozitie foarte complexa in ceea ce privesc compusii evidentiati. Astfel, au fost determinati peste 500 de componenti, fara a-i numara si pe cei organo-metalici. Dintre componentii izolati, in jur de 200 nu sunt hidrocarburi şi se caracterizeaza in general prin continuturi foarte reduse.

In petroluri au fost evidentiati numerosi compusi organici, dintre care HIDROCARBURILE sunt preponderente. Nu putem afirma ca intr-un petrol s-a putut evidentia pana la ultimul component al acestuia. Pun probleme deosebite fractiile mai grele care, prin prelucrare in vederea prepararii, pot fi modificate in ceea ce priveste compozitia originala a compusului.

Componentii evidentiati in petroluri pe langa hidrocarburi sunt compusi ai C cu O, N si S.

1.1. HIDROCARBURILE

Au fost evidentiate hidrocarburi cu greutate moleculara de la 16 - CH_4 (metan) pana la 1800.

Grupele de hidrocarburi evidentiate apartin urmatoarelor tipuri:

a - Alcani - Parafine

b - Cicloalcani - Cicloparafine

c - Arene - Aromatice

Nu au fost separate hidrocarburi din categoria olefinelor - alifatice nesaturate cu duble legaturi si nici acetilenice cu triple legaturi - formate numai in procesele tehnologice de cracare. Lipsa acestora se datoreaza conditiilor puternic reducatoare in care se gasesc hidrocarburile, conditii in care H satureaza cu usurinta dublele si triplele legaturi. Exceptie fac hidrocarburile aromatice (hidrocarburi ciclice nesaturate) care se caracterizeaza printr-o structura foarte stabila a ciclurilor.

Hidrocarburile saturate reprezinte 50 - 60 % in totalul acestora in petrol.

a. <u>ALCANI- PARAFINE</u> C_nH_{2n+2}

Au fost determinate hidrocarburi din aceasta categorie de la C_1 - C_{40} - forme normale si izomeri. Dintre acestea, mentionam ca cele C_1 - C_4 sunt gaze, C_5 - C_{15} - lichide, iar cele cu peste C_{16} sunt solide.

Urmarindu-se modul de aparitie a acestor hidrocarburi in petroluri s-a constatat ca nu se evidentiaza o ordine in care acestea apar; cu amendamentul ca in fractia inferioara predomina n - parafinele, in timp ce in cele superioare predomina izo - parafinele (cifra octanica superioara). In petrolurile brute apar in proportii de 15 - 20 %, observandu- se o crestere a acestora cu procesul de diageneza si cu varsta. Este interesant de amintit faptul ca au fost evidentiate hidrocarburi de acest tip cu C_{15}, C_{17}, C_{19} in algele microscopice. Cele cu C_{21}, C_{23}, C_{25} sunt intalnite intr- o serie de plante superioare.

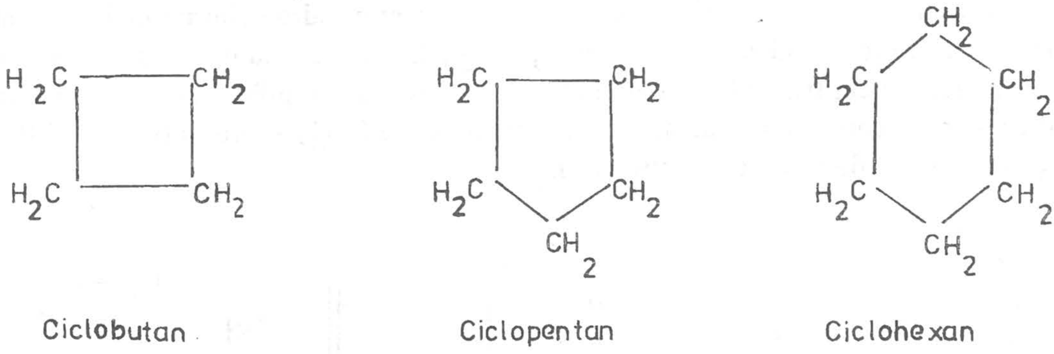
Hidrocarburile cu C_2 - C_8 au fost evidentiate numai in petroluri, aparute in urma proceselor de transformare a materiei organice (M.O.).

b.<u>CICLOALCANI - CICLOPARAFINE</u>

Aceasta categorie de hidrocarburi face parte din hidrocarburile ciclice saturate si sunt reprezentate in principal prin naftene (ciclopentan, ciclohexan*). Au fost evidentiate din aceasta categorie hidrocarburi C_3 - C_{10}.

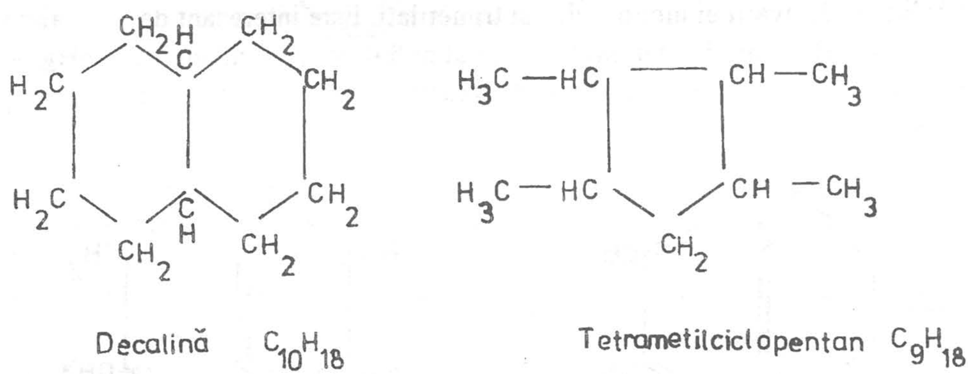
* P. Poni in 1900 a evidentiat naftenele in petrolurile romanesti.

Pentru hidrocarburile monociclice formula generala este C_nH_{2n}, iar dintre acestea cele mai obisnuite sunt:



In petroluri au fost evidentiate si hidrocarburi dicilice (decalina $C_{10}H_8$), triciclice si chiar policiclice. Este interesanta prezenta hidrocarburii $C_{10}H_{16}$ - adamantan, compusa din 4 inele de ciclohexan in forma de scaun, astfel impreunate incat atomii de carbon au aceeasi asezare ca in cristalul de diamant. Au fost separati derivati mono- , di- , trimetilati sau etilati.

Pentru hidrocarburile diciclice, formula generala este C_nH_{2n-2}, iar pentru cele triciclice C_nH_{2n-4}.*



* Reamintim formula generala a hidrocarburilor $C_nH_{2n+2} - 2R_N - 6R_A - 2R_{AS}$ in care: R_N = Nr. cicluri naftenice; R_A = Nr. cicluri aromatice; R_{AS} = Nr. cicluri aromatice cu C ca in nucleele benzenice.

Hidrocarburile din categoria cicloalcanilor au fost evidentiate in proportie de 20-40%, in medie 30%.

Cicloparafinele se caracterizeaza prin temperaturi de fierbere mai ridicate decat parafinele cu acelasi numar de atomi de C in molecula (Tabel 2).

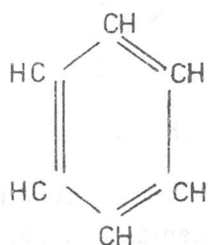
Tabelul 2. Temperaturile (T) de fierbere ale diferitelor hidrocarburi

Hidrocarbura	Atomi C	T (°C)
Butan	4	0
Pentan	5	36
Hexan	6	69
Heptan	7	98
Octan	8	126
Nonan	9	151
Decan	10	174

Hidrocarbura	T (°C)
Benzen	80
Hexan	69
Ciclohexan	81
2 Metil Pentan	60
Metilciclopentan	72

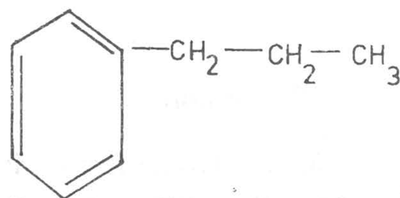
c.ARENE - HIDROCARBURI AROMATICE

Aceasta categorie de hidrocarburi face parte dintre hidrocarburile ciclice nesaturate. Dintre acestea au fost evidentiati termenii C_6 - C_{20}. Dintre cele cu un ciclu au fost separate: benzen, toluen, xilen, trimetil- si tetrametilbenzen, etil- si propilbenzen. Este de mentionat faptul ca nu apar compusi cu catene laterale mai lungi de C_3H_7 - propil (metil - CH_3; etil - C_2H_5), din motive de stabilitate a structurii.



sau

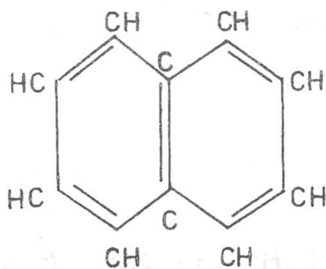




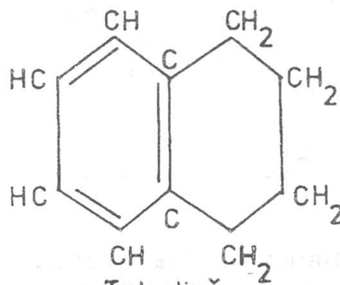
Benzen

Propilbenzen

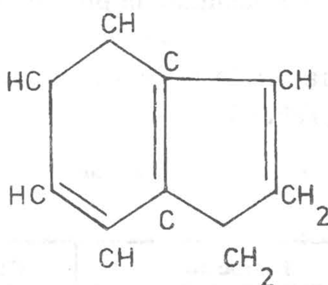
Petrolul contine si hidrocarburi policiclice nesaturate. Dintre acestea sunt de mentionat naftalina si derivatii ei mono- , di- si trimetilati. Este interesant de semnalat si prezenta tetralinei ($C_{10}H_{12}$) un produs tetrahidrogenat al naftalinei si a indanului (C_9H_8) - constituit dintr- un ciclu benzenic si unul pentanic nesaturat, ca si a dihidrindanului (C_9H_{10}) in care ciclul pentanic este saturat.



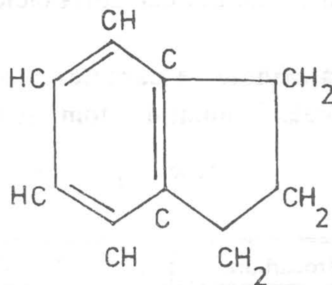
Naftalină



Tetralină



Indan

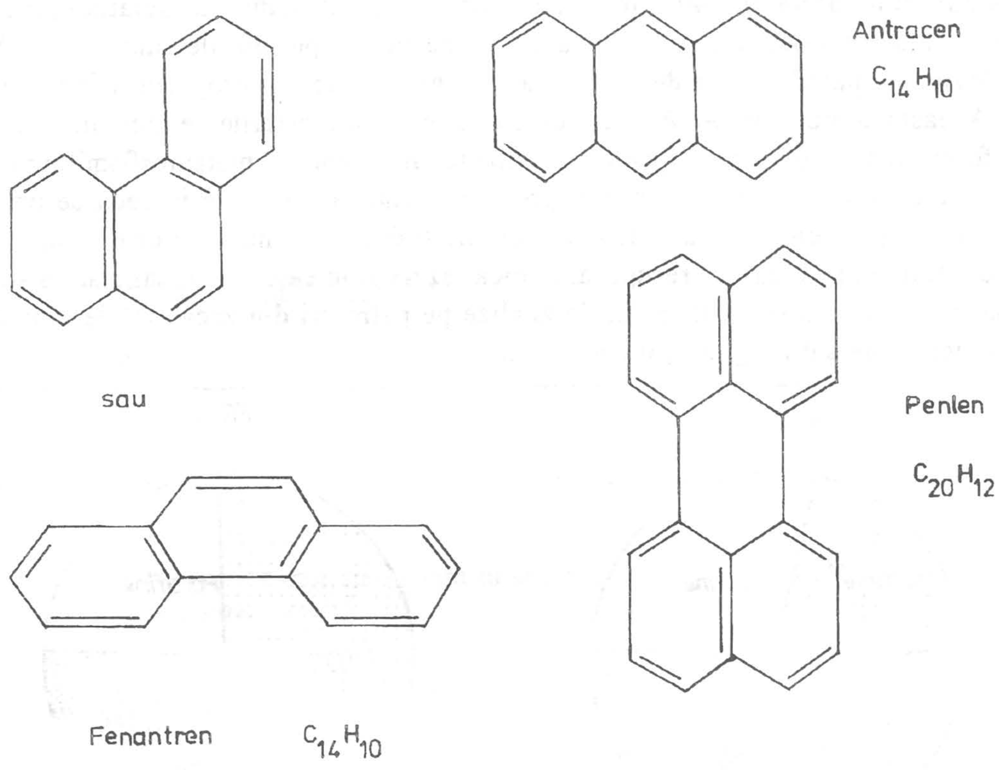


Dihidrindan

In petroluri au fost identificate si hidrocarburi aromatice cu trei inele benzenice. Intre acestea sunt fenantrenul si antracenul, cu mentiunea ca pentru ultimul dintre ele nu au fost separati si derivati. Cea mai complexa hidrocarbura aromatica din petrol este perilenul $C_{20}H_{12}$.

Benzenul si toluenul reprezinta hidrocarburile aromatice cele mai bine reprezentate in

petrol. In cadrul fractiunii inferioare a petrolului, hidrocarburile aromatice nu depasesc 15%, iar in fractia superioara 20%, uneori 50%. Hidrocarburile aromatice nu sunt preponderente cantitativ in petroluri, totdeauna sunt subordonate celorlalte doua clase, alcani si cicloalcani.



Nu au fost semnalate petroluri care sa nu contina toate cele trei tipuri de hidrocarburi detaliate de noi, si anume parafine, cicloparafine si aromatice. Ceea ce variaza in limite foarte largi este proportia in care apar in petrolurile din diferite zone de pe Pamant si de diverse varste.

A. A. Karteev a analizat un numar foarte mare de petroluri de diferite varste si din diverse zone (Italia, California, Mexic, Romania, etc.) din punct de vedere al proportiei in care apar cele trei clase de hidrocarburi in corelatie cu varsta lor, intr- o diagrama ternara (fig.2).

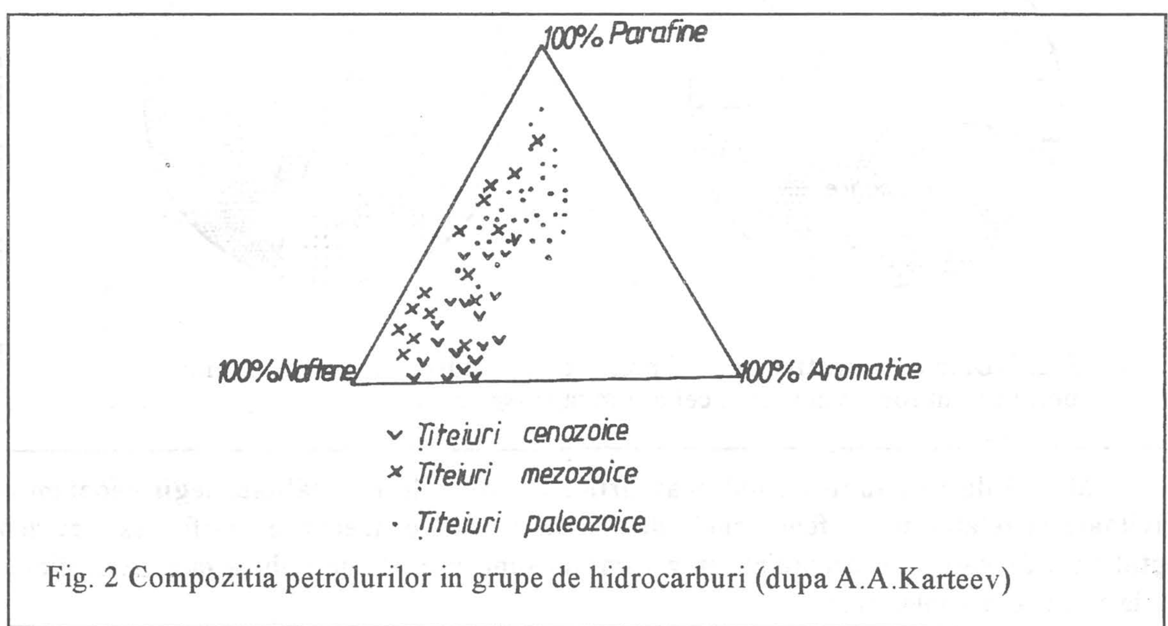


Fig. 2 Compozitia petrolurilor in grupe de hidrocarburi (dupa A.A.Karteev)

Din aceasta diagrama se observa cu usurinta ca in totalul petrolurilor sunt preponderente cele parafinice si naftenice (campul total de puncte paralel cu latura 100% parafine - 100% naftene); petrolurile considerate aromatice au numai continuturi mai ridicate in aceste hidrocarburi si nu ating nici 40% in totalul hidrocarburilor. Urmarind relatia tipuri de hidrocarburi - varsta petrolurilor se constata ca pe masura ce petrolurile sunt mai vechi (paleozoice) devin mai parafinice, se denaftenizeaza si intr- o oarecare proportie se aromatizeaza.

Aceasta comportare A. A. Karteev o explica prin cresterile de temperatura ce apar in timpul formarii acumularilor respective si fenomenul il numeste metamorfism termocatalitic.

Este cunoscut faptul ca petrolul prezinta variatii interesante in ceea ce priveste proportia in care apar cele trei clase de hidrocarburi si datorita fenomenelor care apar in timpul migratiei lui de la roca sursa presupusa, la roca rezervor in care este localizata in structura de capcana. S-au facut o serie de astfel de analize pe petroluri din zacamintele bine cunoscute din America. Datele din fig. 3 sunt concludente.

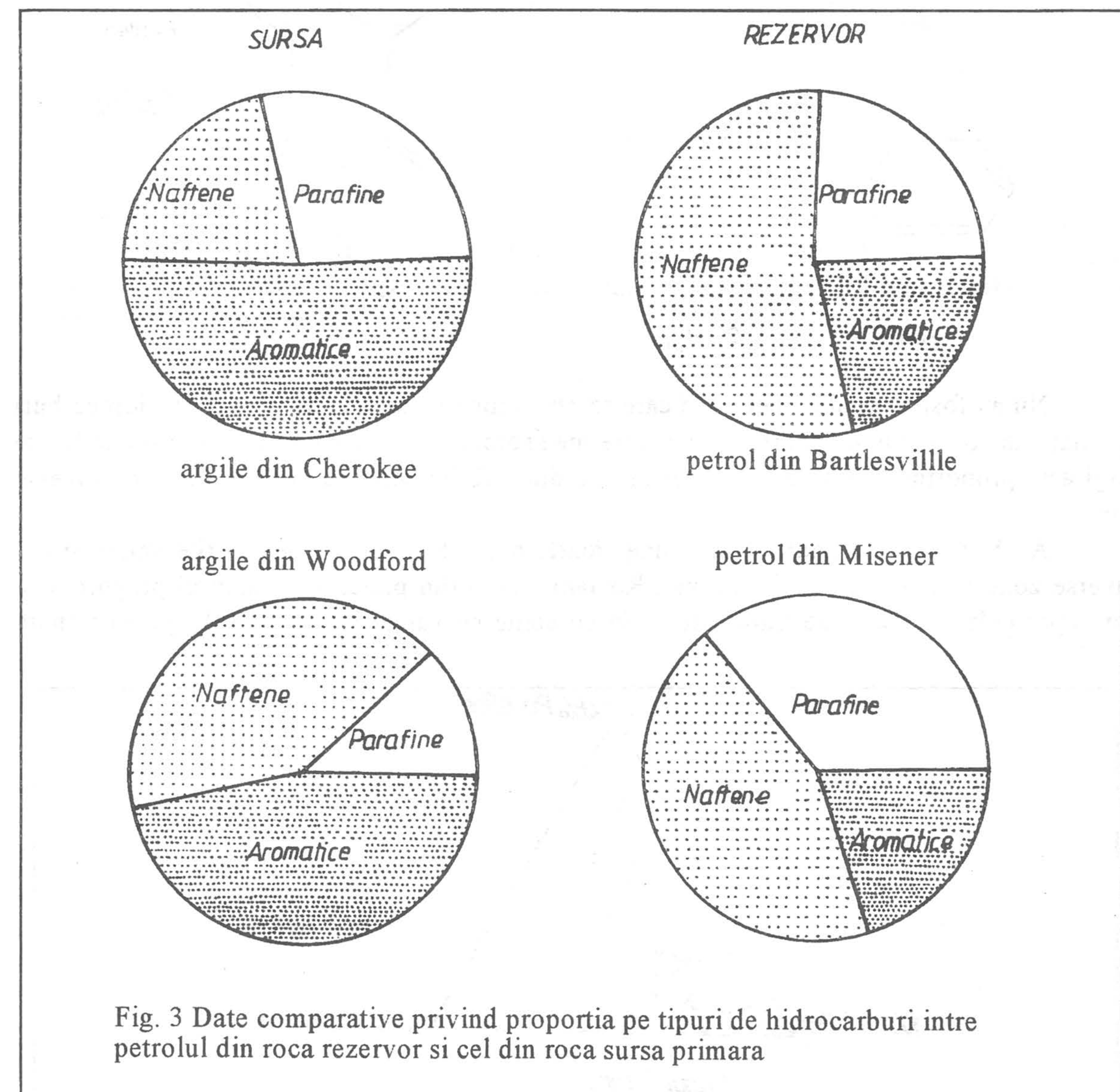


Fig. 3 Date comparative privind proportia pe tipuri de hidrocarburi intre petrolul din roca rezervor si cel din roca sursa primara

Modul de raspandire a hidrocarburilor corespunde in totalitate legii geochimice privitoare la relatia dintre fenomenele de dispersie si de concentrare. Astfel, este evident faptul ca hidrocarburile acumulate in zacaminte sunt in cantitate redusa fata de cantitatea totala a acestora - tabelul nr. 3.

Tabelul 3. Raspandirea hidrocarburilor

Roci si zacaminte	Continut hidrocarburi gazoase C_2 - C_4 (%)	Cantitatea de hidrocarburi (t)	
		C_2 - C_4	C_5 - C_9
Sedimente actuale	10^{-3} - 10^{-4}	sub 10^8	sub 10^8
Zacaminte de gaze	0,1 - 14	$7*10^8$	10^6
Zacaminte de petrol	4 - 50	$100*10^8$	$70*10^9$ ($70000*10^6$)
Roci sedimentare (Hidrocarburi dispersate)	0,1 - 60	$3000*10^8$	$5000*10^8$ ($5000000*10^6$)

Prezenta hidrocarburilor este semnalata in minerale dintre cele mai diferite si a caror geneza nu ar justifica prezenta lor.

Tabel. Prezenta hidrocarburilor în incluziunile fluide ale mineralelor din masivul sienitic

MINERAL	FORMULA	% în incluziuni fluide			
		CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
Nefelin	$NaAlSiO_4$	54.02	1.44	0.24	0.05
Sfen	$CaTiSiO_3$	13.24	0.23	0.05	-
Egirin	$NaFeSi_2O_6$	8.23	0.13	0.07	-
Albit	$NaAlSi_3O_8$	0.99	0.08	-	-
Apatit	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$	1.27	0.02	0.01	-

1.2. COMPUSII CU OXIGEN

Petrolurile contin oxigen obisnuit pana la 2.5%. In lume, cel mai bogat petrol in oxigen este cel de la Baku - 3.1% O.

Oxigenul, desi se gaseste in cantitate redusa, totusi apare intr- un numar de cca. 50 de specii de compusi - deci variati si destul de numerosi.

Compusii cu oxigen separati sunt:

- Combinatii carboxilice (acizi) cu formula generala R - COOH,

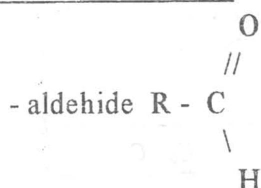
- Combinatii hidroxilice care sunt de doua tipuri si anume:
  - alcooli: R - CH_2OH
  - fenoli: R' - OH

in care R = radical de hidrocarbura parafinica sau cicloparafinica;

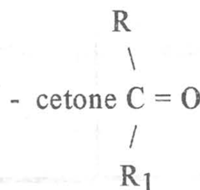
R' = radical de hidrocarbura aromatica.

- Combinatii carbonilice

- aldehide



- cetone



- Esteri - compusi proveniti dintr- un alcool si un acid organic



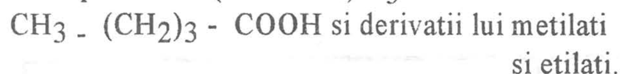
$R - COOR_1$

Dintre combinatiile cu oxigen cei mai importanti sunt acizii. Initial au fost numiti cu termenul de acizi naftenici, crezandu- se ca sunt proveniti strict numai de la hidrocarburile ciclice saturate. Ulterior s- a constatat ca nu sunt singurii, astfel ca cei care sunt in legatura cu hidrocarburile parafinice sunt cunoscuti ca acizi parafinici sau acizi grasi.

Dintre acizii cei mai importanti sunt:

Acizii parafinici

- acid pentanoic (valerianic) C_5



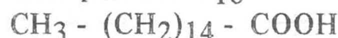
$CH_3 - (CH_2)_3 - COOH$ si derivatii lui metilati si etilati.

- acid hexanoic (capronic) C_6



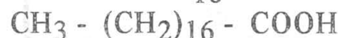
$CH_3 - (CH_2)_4 - COOH$ si derivatii lui metilati

- acid palmitic C_{16}



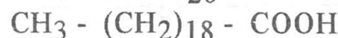
$CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$

- acid stearic C_{18}



$CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$

- acid arahic C_{20}



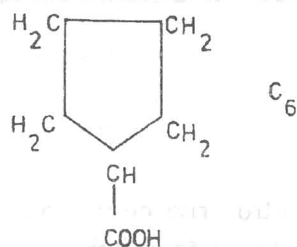
$CH_3 - (CH_2)_{18} - COOH$

--> apar in cantitati foarte mici.

Acizii cicloparafinici (naftenici propriu- zisi):

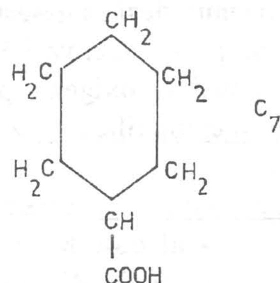
- acid ciclopentan carboxilic

C_6

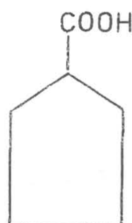


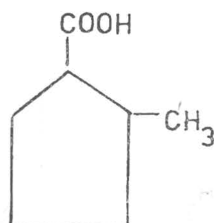
- acid ciclohexan carboxilic

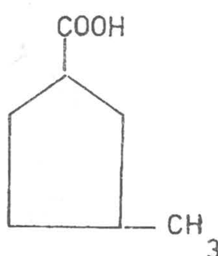
C_7

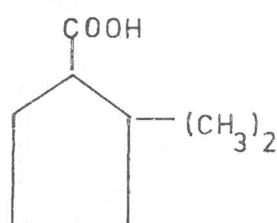


Au fost determinati si numerosi derivati ai acestor acizi.



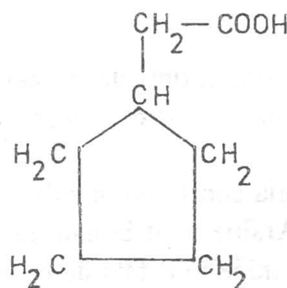


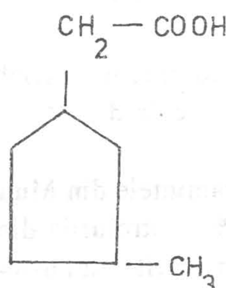


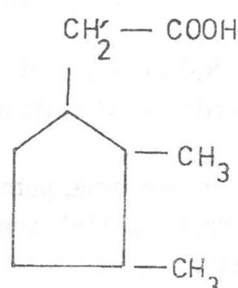


Ciclopentan carboxilic | 2 metil ciclopentan carboxilic | 3 metil ciclopentan carboxilic | 2. 2 metil ciclopentan carboxilic

Foarte frecventi sunt acizi in care gruparea COOH se afla in catenele laterale.







Ciclopentil acetic | 3 metil ciclopentil acetic | 2.3 metil ciclopentil acetic

Acizi naftenici policiclici nu au fost separati puri, desi se considera ca ei sunt prezenti in fractiile medii si superioare ale petrolului. Aceia care au pe C_{11} sunt considerati a fi prezenti in cantitati infime si din aceasta cauza situatia lor este incomplet elucidata. Acesti acizi sunt preexistenti in petroluri si nu se formeaza in urma proceselor de rafinare.

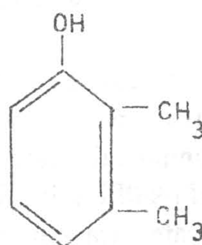
Acizii in petroluri provin din descompunerea grasimilor - din aceasta cauza mai sunt numiti si "acizi grasi" - si predomina cei cu inele ciclopentanice.

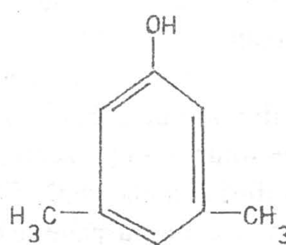
Acizii proveniti din hidrocarburi aromatice apar in proportii neesentiale - obisnuit cei triciclici. Este cunoscuta prezenta lor in petrolurile din California, Ucraina si Romania.

Combinatiile hidroxilice sunt reprezentate preponderent prin compusii cu OH proveniti din hidrocarburile aromatice.

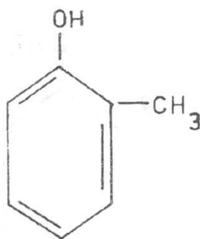
Fenolii sunt intalniti in petroluri in continuturi de 0,01 - 0,1%. Ei sunt reprezentati prin cei proveniti de la benzen, in principal, si numai subordonat de la toluen (cresoli) sau de la xilen (xilenoli).

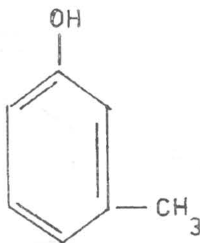






Fenol | Xilenoli







Cresoli

1.3. COMPUSII CU SULF

Sulful in petroluri prezinta continuturi variabile, de la cateva sutimi de procent, in petrolurile din Pensilvania, la 7% in cele din Mexic si Ural. Obisnuit nu depasesc valori de 5%.

In Romania, petrolul din zacamintele din Muntenia si Oltenia contin putin sulf - sub 0,2%, cele din Moldova 0,4 - 0.7%. Petrolurile din Peninsula Arabia sunt bogate in sulf, astfel cele din Irak au 2 - 4% S. Petrolurile mai usoare sunt mai sarace in S fata de cele mai grele. Functie de continuturile in S, petrolurile sunt grupate in doua categorii:

- petroluri sulfuroase 0,5% S;
- petroluri nesulfuroase < 0,5% S.

Distilatele petrolului prezinta continuturi diferite in S, astfel benzinele il pastreaza in proportie foarte mica, in timp ce in motorine se concentreza cea mai mare parte a sa.

Sulful in petroluri este prezent ca S elementar, care poate atinge continuturi de pana la 1% si este dispersat in stare coloidala. Mai apare si sub forma combinata, fiind identificati pana la 90 de tipuri de compusi.

Originea S in petroluri poate fi pusa pe seama M.O. care a fost purtatoare de cantitati insemnate de compusi cu S, sau poate proveni din reactiile dintre hidrocarburile acestuia si diferitii compusi anorganici ai S (sulfati, sulfuri etc.).

- Sulful anorganic apare ca S elementar, H_2S.
- Sulful organic este sub forma de compusi, dintre care foarte importanti sunt mercaptanii (tioli), tiofenolii si altii.

Mercaptanii (Tioli) - sunt derivati monosubstituiti ai H_2S cu radicali parafinici:

CH_3SH - metilmercaptan sau metantiol.

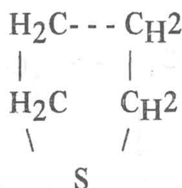
CH_3- CH_2SH - etilmercaptan sau etantiol.

In primele distilate ale petrolului (200^{o}C) sunt prezenti compusii de la etilmercaptan la heptilmercaptan.

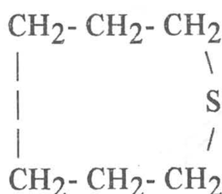
Benzinele din petroluri nesulfuroase contin 0,001 - 0,01% mercaptani, iar cele din petroluri sulfuroase pana la 0,2% mercaptani.

In petroluri sunt prezenti si compusi din categoria sulfurilor sau a tioeterilor.

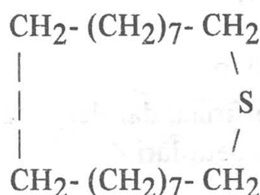
- sulfuri aciclice H_3C- S- CH_3 sulfura de metil sau sulfura de butil H_9C_4- S- C_4H_9. Acestea sunt cele mai raspandite din categoria mentionata.
- disulfuri $_{2n+1}H_nC$- S- S- C_nH_{2n+1}
- sulfuri ciclice - TIOFANE. Dintre acestea cel mai raspandit este tiofanul



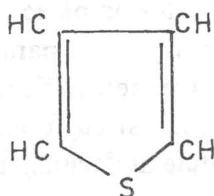
Mai sunt mentionate in benzine hexiltiofan cu formula:



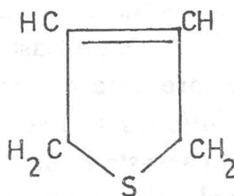
si in motorine octadeciltiofan cu formula:



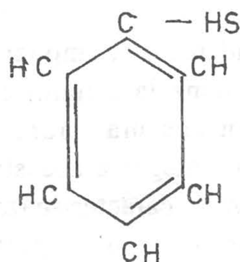
Sunt mentionati si compusi cu sulf proveniti din hidrocarburi ciclice nesaturate.



Tiofen



Tiolen



Tiofenol

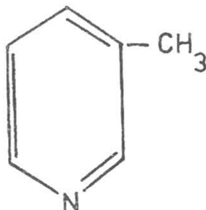
Petrolurile aromatice sunt mai bogate in S fata de celelalte.

Mercaptanii sunt compusi foarte puternic mirositori, mai puternic decat H_2S. Sunt sesizati la concentratii foarte mici 1 parte la 400 milioane de parti aer.

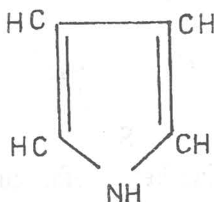
1.4. COMPUSII CU AZOT

Obisnuit petrolurile contin N sub 1%. Continuturile cele mai frecvente sunt de 0,3 - 0,8%. Cazuri mai aparte sunt petrolurile din Ohio, Japonia, California, in care se poate ajunge pana la 8% N. Este cunoscut faptul ca petrolurile mai tinere sunt mai bogate in N. De asemenea, petrolurile bogate in S sunt bogate si in N. Petrolurile neceroase romanesti contin pana la 0,2% N, celelalte contin acest element la valori si mai mici.

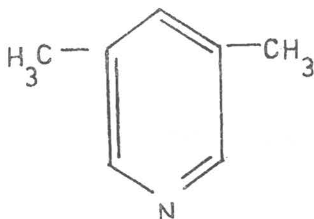
Dintre compusii cu N intalniti in petrol, principalii sunt aceia care sunt in legatura cu hidrocarburi ciclice nesaturate. Cei mai importanti sunt: pirol C_4H_5N, metilpiridina C_6H_7N, dimetilpiridina C_7H_9N, chinolina C_9H_7N. Se conidera ca sunt cuprinsi compusi de acelasi tip pana la $C_{16}H_{25}N$.



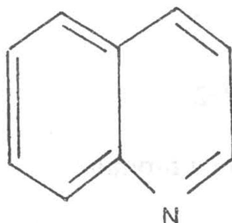
Metilpiridină



Pirol



Dimetilpiridină



Chinolină

Tot din categoria compusilor cu N face parte si porfirina, dar despre ea vom discuta cand vom detalia compusii cu greutate moleculara mare din petroluri.

1.5. COMPUSII CU GREUTATE MOLECULARA MARE

In petroluri au fost semnalati si o serie de compusi formati in principal prin fenomene de heteropolicondensare. Compozitia exacta a fractiilor mai grele este complexa si a fost greu sa fie elucidata pana la ultimul component. Din aceasta cauza au fost separate grupe de compusi care in cea mai mare parte, prezinta o serie de proprietati fizico-chimice asemanatoare. In categoria aceasta am introdus si o serie de compusi cu formula chimica elucidata, dar care se caracterizeaza si prin aceasta calitate - greutate moleculara mare.

Distingem compusi cu greutate moleculara mare ca fiind:

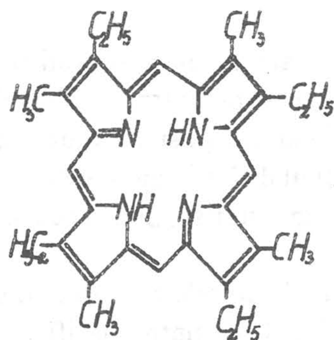
- Porfirinele
- Bitumenele
- Kerogenul.

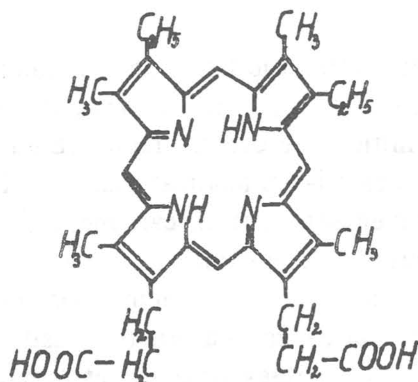
1.5.1. PORFIRINELE reprezinta o categorie de compusi care apartin unui grup mai mare de constituenti ai materiei vii cunoscut cu numele de pigmenti. Ele au fost evidentiate in petrol de catre A. Treibs (1934 - 1936) si au o importanta majora in aprecierile privind conditiile termodinamice si de geneza ale petrolului.

In petroluri au fost identificate doua categori de porfirine si anume:

- porfirine de origine vegetala:
  desoxo- filoeritro- etioporfirina
  desoxo- filoeritrina
- porfirine de origine animala:
  mesoporfirina
  mesoetioporfirina.

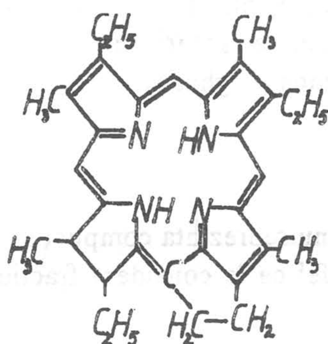
Porfirinele, din punct de vedere structural provin din sinteza a patru inele de piroaldehida care duc la formarea de porfina, compus care constituie structura de baza a colorantilor din sange si clorofila.

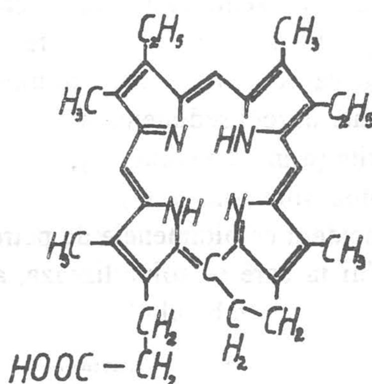




Etioporfirina

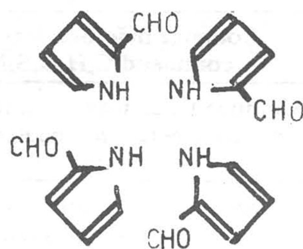
Mezoporfirina

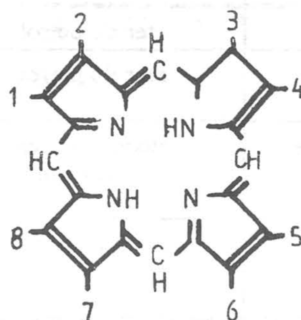




Dezoxo-filoeritro-etioporfirina

Dezoxo-filoeritrina





piroaldehida

porfină

Porfirinele de origine animala deriva de la porfina prin inlocuirea atomilor de H din pozitiile 1, 3, 5, 7 cu gruparea metil CH_3 si 2, 4, 6, 8 cu gruparea etil C_2H_5 - astfel rezultand etioporfirine. Daca in afara gruparilor CH_3 si C_2H_5 din pozitiile 1, 2, 3, 4, 5 si 8 se mai aditioneaza si doi radicali ai acidului propionic CH_3- CH_2- COOH in pozitile 6 si 7 se obtine mesoporfirina.

Cele doua porfirine de origine vegetala se caracterizeaza prin aceea ca in pozitia 6, una dintre catene este ciclizata, semanand, din acest punct de vedere, cu clorofile.

Porfirinele din petrol pledeaza pentru originea organica a acestuia, iar datorita faptului ca ele sunt stabile pana la temperaturi de 200 - 250°C ne dau date cu privire la temperaturile care au guvernat procesul de formare al acestuia.

1.5.2. BITUMENELE

Din aceasta categorie fac parte acei compusi organici care se solubilizeaza in solventi organici neutrii, de tipul: cloroform, acetona, benzen, eter de petrol, sulfura de carbon, etc. Din aceasta definitie, este evident faptul ca nu mai sunt compusi cu structura chimica bine stabilita ca cei pe care i- am analizat pana aici. Termenul de bitumen, include orice substanta, indiferent de provenienta (petrol, carbune, sedimente mai noi sau mai vechi), care raspunde acestei proprietati ce le este comuna.

Datorita apartenentei lor la numeroase formatiuni naturale este normal sa fie destul de variate si din aceasta cauza s- a urmarit clasificarea lor. Una dintre clasificarile des folosita este cea a lui A. A. Karteev care a avut la baza foarte multe date de analiza. Acesta face urmatoarea grupare:

- Bitumene de petrol - prezente in petrol, ozocherite,asfalturi;
- Bitumene sapropelic- humice - prezente in plante, soluri, carbuni cu grad scazut de incarbonizare (turba, carbune brun), carbuni bituminos (boghead);
- Bitumene dispersate in roci sedimentare;
- Bitumene din kerite (minerale carboide);
- Bitumene din leptobiolite (succinite).

Karteev considera ca bitumenele de petrol nu reprezinta compusi unitari din punct de vedere al solventului in care se solubilizeaza, astfel ca le considera fractionabile in diferiti solventi dupa cum urmeaza (tabelul 4):

Tabelul 4. Fractionarea bitumenelor (A. A. Karteev)

Fractia	Solventul	Absorbtie în silicagel	Compozitie
Uleiuri	eter de petrol	Nu	Hidrocarburi
Rasini	eter de petrol	Da	Compusi macromoleculari continand C,H,O,S,N
Asfaltene	alcool-benzen cloroform	-	Compozitie similara cu a rasinilor dar cu greutate moleculara mai mare
Carbene	sulfura de carbon	-	Compozitie asemanatoare cu a asfalturilor dar cu greutate moleculara mai mare

Reziduul insolubil este cunoscut cu numele de carboizi si se gaseste dispersat coloidal in restul componentilor. Nu face parte din categoria bitumenelor.

Din acest tabel se observa ca de la uleiuri la carbene, compozitia chimica este mai complexa, greutatea moleculara este din ce in ce mai mare. Fractia de uleiuri, prin compozitia sa se suprapune in mica parte peste clasa principala a compusilor din petrol - hidrocarburile. Suprapunerea se refera numai la hidrocarburile cele mai grele din petrol.

1. Gordon Erdman a studiat compozitia bitumenelor si s- a ocupat in special de rasini si asfaltene pe care le numeste in ansamblu ca asfalturi - termen imbratisat atat de cercetatorii cat si de practicienii din domeniul petrolului.

Asfalturile sunt compusi cu geutate moleculara mare - bogate in O, N si S, iar dintre elementele metalice Ni si V.

Rasinile au greutati moleculare de 500 - 1200, iar asfaltenele 50000 cu diametrul de 40 - 50 Å.

Rasinile sunt mai solubile ca asfalturile si sunt mai putin aromatizate. Rasinile prezinta o instabilitate avansata in aer tinzand sa treaca in asfaltene.

Rasinile apar in petroluri in proportii diferite 0 - 40% in medie 20%. Ele sunt mai abundente in petrolurile mai imature. Nu au corespondent in M.O. ele fiind produse in urma proceselor de formare a petrolului.

In diversele petroluri cantitateade asfalturi este diferita - ea variza in limite foarte largi - 2% - 57%. In cadrul lor rasinile sunt mai abundente de 1,5 - 30 de ori mai multe ca asfaltenele.

In compozitia lor, macromoleculele de asfalturi sunt formate din inele aromatice condensate cu inele naftenice si legate cu catene scurte parafinice.

I. G. Erdman considera ca centrele aromatice sunt heterociclii cu N si S care prezinta grupari diferite.

Acesti heterociclii au structura mai simpla pentru rasini (fig. 4).

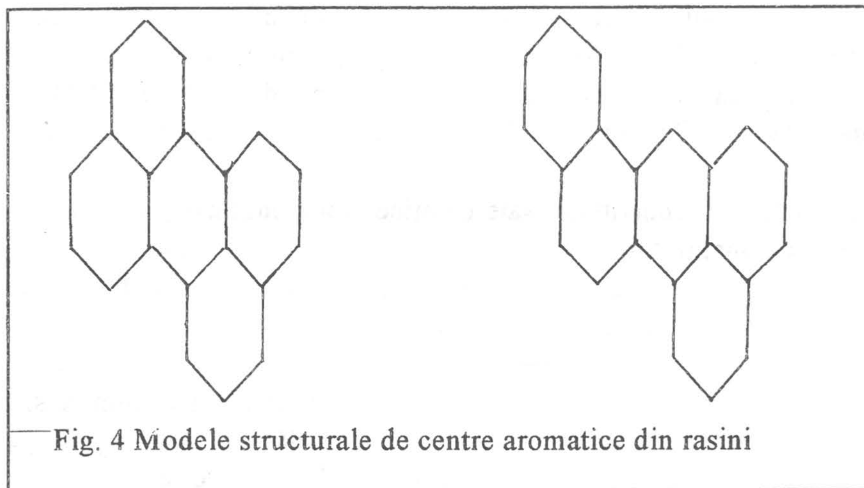


Fig. 4 Modele structurale de centre aromatice din rasini

Pentru asfaltene, autorul a identificat structuri mai complexe ale centrelor aromatice in comparatie cu cele semnalate la rasini (fig. 5)

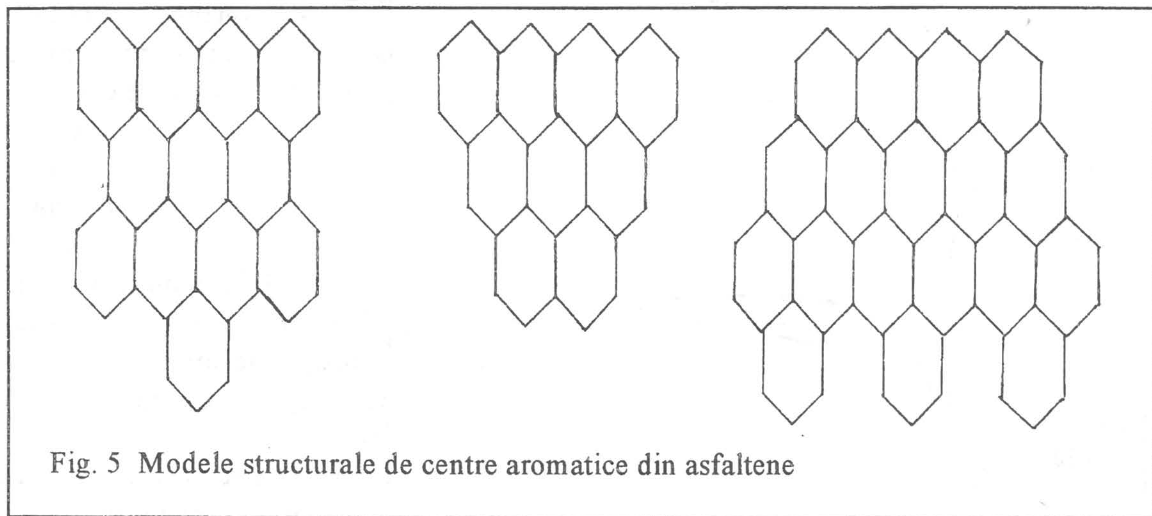


Fig. 5 Modele structurale de centre aromatice din asfaltene

In cadrul acestor structuri, constituite din heterocicli o serie de electroni sunt liberi (neparticipanti) prin intermediul lor realizandu- se retinerea unor elemente metalice cum sunt Ni si V.

Prin compozitia lor bitumenele din petrol se pare ca s-au format in special pe contul lipidelor si subordonat al compusilor proteici sau a hidratilor de carbon (vezi capitolul urmator).

1.5.3. KEROGENUL

Termenul de kerogen a fost introdus de A. Crum Brown cand a descris comportarea la distilare a sisturilor petrolifere de la Lothians (Scotia) care produceau petrol si ceara (parafinica) - Produsului rezidual i s-a dat aceasta denumire de la termenul grecesc Keros = ceara.

In timp acest termen a fost tot mai utilizat, in special in legatura cu cercetarile privind originea organica a petrolului. Definitia a fost mbunatatita si extinsa in legatura cu utilizarea diferitelor metode chimice necesare separarii numerosilor componenti participanti la constitutia petrolului. Astfel Breger considera kerogenul ca fiind materia organica insolubila in solventii obisnuiti - nepolari (cloroform, benzen, alcool- benzen). Erdman, la aceasta definitie a kerogenului mai adauga o caracteristica esentiala si anume, capacitatea de a produce petrol in anumite conditii exceptionale (adancime de ingropare, temperatura si altele).

Capacitatea de a se solubiliza (bitumene) sau nu (kerogen) in solventi organici reprezinta o proprietate care face posibila separarea marii grupe a hidrocarburilor de restul M.O.

In acest sens, sinonim cu termenul de kerogen este cel de KERABITUMEN, care a fost propus la cel de al IV- lea Congres Mondial al Petrolului, termen care nu este in general utilizat.

Din punct de vedere al constitutiei sale chimice, kerogenul este un compus cu grad ridicat de polimerizare si constituit din:

- n si izoparafine superioare C_{10} - C_{30}, provenite din acizi grasi (Abelson, 1967);
- hidrocarburi si alti compusi cu structura ciclica - saturati;
- pigmenti din categoria porfirinei (Blumen si Suyder, 1967);
- compusi aromatici si heterociclii cu 2 - 5 inele (Given, 1964)
- amino - acizi si aminozaharuri - proveniti din proteine si hidrati de carbon.

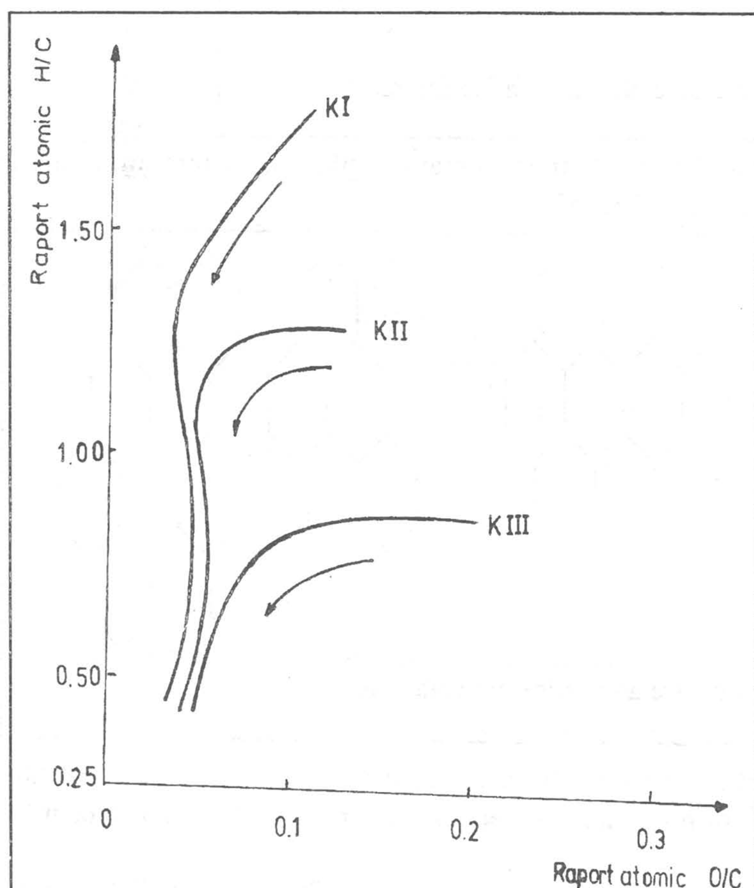


Fig. 6 Diagrama Van Krevlen de evolutie a kerogenului

Kerogenul, nu este un produs cu compozitie chimica unica, astfel, functie de tipul de M.O. care a dus la formarea sa, de gradul de maturizare si conditiile in care s- a desfasurat procesul de formare, se disting trei tipuri, cu caractere net diferite.

Van Krevelen (19) face distinctia diferitelor tipuri de kerogen pe baza rapoartelor atomice H/C si O/C (fig 6). Pe scurt vom face o caracterizare a acestor tipuri de kerogen:

- K_I - se caracterizeaza prin valori ridicate ale

raportului H/C (pana la 1,5 sau mai mare) si reduse ale raportului O/C (sub 0,1). Este constituit in special pe contul lipidelor si contine lanturi alifatice - provine dintr- o aglomerare de material algal - sau mai poate contine si o serie de constituenti aparuti datorita proceselor de biodegradare. Acest tip de kerogen este considerat a fi generator preponderent de petrol. Este cunoscut si cu numele de alginit sau sapropelit.

- K_{II} - se caracterizeaza printr- un raport destul de ridicat pentru H/C dar totdeauna sub 1,3 si scazut pentru O/C. Poate proveni din M.O. a sedimentelor marine. Este relativ bogat in lanturi alifatice, naftene si inele benzenice. Adesea contine S. Mediile marine izolate se pare ca sunt favorabile aparitiei acestui tip de kerogen.

- K_{III} - raportul H/C este relativ scazut - nu atinge valoarea 1,0, iar raportul O/C ridicat pana la 0,20 si peste. Acest tip de kerogen contine grupe poliaromatice, oxigenate, condensate si numai in mica proportie lanturi alifatice. Se pare ca la baza formarii sale sta materialul vegetal - in special plantele superioare terestre, dar si organisme marine.

Potentialul petroligen al K_{III} este de 5 ori mai slab ca al K_{II} care si acesta este mult inferior lui K_I.

1.6. ELEMENTE MINORE

In petroluri, elementele minore nu sunt numeroase si se concentreaza in cenusa acestora, care am aratat, este in cantitati mici 0,001 - 0,05%. Prezenta lor este in legatura cu impuritatile de roca - Na, Al, Ca sau provin din compusii organometalici din petroluri. In tabelul 5 sunt consemnate principalele elemente minore evidentiate in petroluri (dupa Zulfugarly, 1961).

Tabelul 5. Elemente minore în cenusa petrolului.

Elemente	Petroluri din Rusia (%) din cenusa	Petroluri din alte tari (%) din cenusa
V	0 - 3	0 - 36,6
Ni	0 - 2	0 - 15,8
Co	0 - 1	-
Pb	0 - 0,5	-
Cu	0,001 - 0,5	-
Mo	0 - 0,3	-
Cr	0 - 0,3	-
Ti	0 - 0,1	-
Mn	0 - 0,1	0,03 - 0,36
Sn	0 - 0,05	-
Ba	0 - 1	-
Sr	0 - 1	-
K	0 - 0,1	0 - 1,51
Mg	0,1 - 3	0,11 - 2,57
Al	0,3 - 3	2,17 - 20,55
Ca	0,5 - 3	0,49 - 18,59
Na	0 - 3	0 - 22,83

Este evident ca in afara de Ni si V celelalte elemente minore nu sunt interesante. Continuturile mari de Ca, Al, Na fiind, dupa cum am aratat, legate de impuritatile de argile sau alte minerale ale rocilor in care sunt localizate acumularile de petrol.

Date de tehnologia petrolului

Consideram necesar a lua in discutie o serie de date de tehnologia petrolului pentru a ne familiariza cu o serie de termeni de factura tehnica si a nu- i confunda cu termenii generici legati de cercetarea geochimica a petrolului (crude oil). Principala metoda de prelucrare a petrolului este distilarea, iar fractiunile obtinute sunt:

Benzina, cu punct de fierbere de la 25°C la 150°C sau 200°C dupa scopul la care este folosita. Este constituita din hidrocarburi C_5 - C_{10}.

Petrolul, (petrol lampant, gaz) cu punct de fierbere cca 170 - 270° C cu C_{10} ÷ C_{15}.

Motorina, punct de fierbere cca 220 - 300° C - C_{12} - C_{20}.

Pacura, reziduul distilarii care reprezinta 40 - 50% din petrolul initial. Pacura serveste ca materie prima pentru fabricarea parafinei, uleiurilor de uns, asfaltului si ca material pentru cracare.

Parafina, se produce din pacura parafinoasa , prin distilare la presiune normala, cristalizare si purificare.Este constituita din parafine normale C_{20} - C_{28}, amestecate in diferite proportii.

Uleiuri de uns, se obtin din petrolurile asfaltoase si din cele parafinoase prin distilare in vid. Uleiurile foarte vascoase se pot prepara direct din reziduuri prin rafinare fara distilare.

Hidrocarburile care formeaza aceste uleiuri, dupa vascozitate au greutati moleculare cuprinse intre 300 si 700 si contin, deci, hidrocarburi cu 20 - 50 atomi de carbon.

Asfaltul, este componenta de culoare inchisa din petrol, provine probabil din hidrocarburile aromatice superioare, prin condensare in conditii oxidante si prin reactii insuficient elucidate de polimerizare; greutatea moleculara este de 2500 - 5300. El se precipita din pacura cu dizolvanti (propan, benzina usoara, acetona) in care este insolubil. Se poate fabrica asfalt artificial, prin suflare de aer in pacura asfaltoasa, concentrata si incalzita.

Necesarul foarte ridicat de fractii usoare din petrol, de benzina, a facut ca aceasta sa fie obtinuta si prin alte procedee. Astfel, se utilizeaza pe scara larga obtinerea benzinei prin procedee de cracare a fractiilor mai grele - petrol lampant, motorina sau pacura parafinoasa.

1.7. INSOTITORII PETROLULUI

Zacamintele de petrol sunt localizate in structuri de capcana si petrolul se poate gasi in echilibru cu o cupola de gaz sub presiune constituita in principal din metan (CH_4) si cu "ape de zacamant" care sunt ape subterane cu o compozitie chimica net diferite de a apelor obisnuite (fig. 1).

1. 7. 1. GAZELE NATURALE

Gazele care insotesc acumularile de petrol sunt localizate astfel:

- gaze dizolvate in petrol - parte integranta a acestuia - hidrocarburile gazoase;
- gaze libere - cele din cupola de gaze (reprezinta obiectul acestui subcapitol);
- gaze dizolvate in apa (apele de zacamant) si care constituie obiectivele prospectiunii hidrogeochimice pentru petrol;
- gazele sorbite in roci - care constituie obiectivul "prospectiunii cu gaze pentru petrol".

Intre aceste grupe de gaze este o permanenta tranzitie functie de modificarile de

presiune care apar in timp. De asemenea, un factor deosebit de important in repartizarea lor in diferite medii il constituie capacitatea de solubilizare a lor in diferiti compusi. Astfel, gazele cu solubilitate redusa - CH_4, N, vor predomina in cupola de gaze, cele cu solubilitate ridicata cum este CO_2 se vor putea acumula in apele de zacamant. Gazele cu vascozitate mare de tipul CH_4 vor migra in roci.

Compozitia chimica a gazelor naturale variaza in limite foarte largi (Tabelul 6)

Tabelul 6. Compozitia gazelor care însotesc acumularile de petrol

Gaze	Limite de continut (%)	C_2H_6 si hidroc. mai grele (%)	C_nH_m (%)
CH_4	1 - 99	1 - 66	5 - 100
C_2H_6	0,2 - 34		
C_3H_8	0,01 - 35		
C_4H_{10}	0 - 18		
C_5H_{12} si mai mult	0,2 - 15		
CO_2	0 - 95		
N_2	0 - 60		
H_2S	0 - 12		

Este evident ca in acumularile de gaze predomina hidrocarburile si dintre acestea CH_4. CO_2 participa in cantitate mai mare cand zacamantul de petrol este intr- un anumit stadiu de degradare, de oxidare, cand este purtator de bitumene in cantitate mare, peste 40% (California, Mexic).

Azotul se pare ca este in legatura cu procesele de degradare a compusilor cu N din petroluri, poate proveni prin reducerea azotatilor din ape si din aer prin infiltrare.

Prezenta H_2S este probabil in legatura cu tiocompusii din petrol si in parte poate proveni in urma proceselor de reducere bacteriana sau anorganica a sulfatilor din ape.

In categoria gazelor din acumularile de hidrocrburi se disting doua grupe, functie de valorile limita cu care apar diferitele tipuri de hidrocarburi:

- gazele din zacamintele de gaze;
- gazele din zacamintele de petrol.

In continuare vom da o serie de date de compozitie care face posibila aceasta separare.

Gazele din zacamintele de gaze (Tabelul 7)- se caracterizeaza printr- un continut de CH_4 care poate sa ajunga pana la 98 - 99% si cu hidrocarburi superioare in jur de 1%.

Alte caractere mai sunt:

- valori mari pentru raportul C_1/C_2 - peste 150;
- pentru C_2/C_3 peste 3,5;
- nu contin in mod obisnuit ciclopentan (sau il contin la valori de concentratie foarte foarte mici))

Gazele din zacamintele de gaze condensat - se caracterizeaza prin:

- continut ridicat de CH_4 - 94 - 95%;
- hidrocarburile superioare apar in proportie de 1 - 5%;
- raportul C_1/C_2 - 2 - 3,5;
- majoritatea contin ciclopentan.

Gazele din zacamintele de petrol cu cap de gaze sunt reprezentate prin doua tipuri distincte:

Gaze din zacamintele gazo- petrolifere (Tabelul 8)

- contin CH_4 sub 95%;
- hidrocarburile superioare sunt in proportie de 5 - 15%;
- ciclopentanul este prezent;
- raportul C_1/C_2 este sub 30;
- raportul C_2/C_3 este 1 - 3.

Gazele din zacamintele petro- gazeifere (Tabelul 9)

- contin CH_4 sub 85%;
- hidrocarburile superioare apar peste 15% si pot ajunge pana la 40%;
- raportul C_1/C_2 este sub 10;
- raportul C_2/C_3 este sub 3.

Tabelul 7. Compozitia chimica a gazelor din unele zacaminte de gaze din S.U.A.

Structura	Statul	Ad. (m)	Compozitia chimica, volume (%)									
			CH_4	C_2H_6	C_3H_8	nC_4	iC_4	nC_5	iC_5	N_2	CO_2	C_1/C_2
Farbes	Calif.	736	97,8	0,1	urme	-	-	-	-	2,1	-	978
Wind River	Wyoming	1250	78,1	0,1	0,1	-	-	-	-	17,4	0,7	781
Madison	Montana	1800	96,2	0,1	0,5	0,3	0,1	urme	0,2	1,0	1,5	962
Sawtoon	Montana	3700	96,6	0,1	0,6	0,1	0,1	urme	0,1	0,9	1,5	966
Ellenbourger	Texas	6000	97,0	0,1	0,1	urme	-	-	-	0,2	2,5	970

Tabelul 8. Compozitia chimica a gazelor in unele structuri gazo - petrolifere

Structura	CH_4	$C_2 - C_3$	CO_2	N_2	H_2	H_2S	He	Ar
Pandandle Hugoton (S.U.A.)	77,7	11,0	0,1	10,7	-	-	-	-
Dighorn (S.U.A.)	80 - 94	1 - 13	1,2	6,5	-	0 - 1,2	-	-
Campia Germana N	95,0	0,3 - 12	pana la 60	pana la 99	< 70	0 - 8	< 1,2	0,05 - 0,3
Lacq (Franta)	69,9	4,87	9,65	0,25	-	15,3	-	-
Orenburg (Rus.)	84,37	8,44	1,05	4,65	-	-	-	-
Keressegopate (Ung.)	42 - 47	-	45 - 43	3 - 6	0,9	-	-	-

Tabelul 9. Compozitia chimica a gazelor din unele structuri petro - gazeifere din S.U.A.

Structura	Statul	Ad. (m)	Compozitia chimica, volum (%)									
			CH_4	C_2H_6	C_3H_8	nC_4	iC_4	nC_5	iC_5	N_2	CO_2	C_1/C_2
Anuddy Sup.	Wyoming	2070	2,8	17,7	38,8	20,5	5,1	3,5	7,5	-	0,1	0,15
Anuddy Inf.	Wyoming	2152	9,0	33,7	35,1	11,3	4,0	2,2	2,1	-	0,5	0,26
Interlake	Montana	2985	23,0	21,6	21,8	19,9	2,1	4,8	3,2	8,9	2,1	1,1
Lander	Montana	983	41,0	25,4	13,9	7,0	2,0	1,7	2,9	1.3	2,5	1,65
Tensleep	Wyoming	1933	57,3	19,4	7,1	3,2	1,5	0,9	0,8	2,5	4,2	2,41
Dakota	Wyoming	2148	43,0	15,8	21,5	8,5	urme	urme	7,8	0,9	0,1	2,74
Madison	Wyoming	1615	54,4	19,8	9,8	5,2	2,1	1,5	1,4	4,0	0,2	2,75

Denumirea de gazo- petrolifer si petro- gazeifer se bazeaza pe raportul cantitativ intre acesti componenti si este relativa pentru ca in timpul exploatarii relatia se poate schimba si ca atare si apartenenta la o grupare sau alta.

Limitele indicate in aceasta clasificare nu sunt totdeauna respectate, apar si unele abateri (maxim 5%), fara a influenta aprecierile de apartenenta la una din grupele stabilite.

Asa de exemplu sunt cunoscute zacaminte de gaze la care hidrocarburile superioare depasesc 1%. Esta cazul zacamantului Four Corners (SUA) cu 0,2 - 7% hidrocarburi superioare, sau cel de la Groningen (Olanda) cu pana la 3,38%.

In afara hidrocarburilor si a gazelor ca N_2, CO_2 si H_2S, gazele naturale mai contin si numeroase alte gaze ca: H_2, He, Ar, O_2 care apar la concentratii foarte variabile de la un zacamant la altul.

Hidrogenul - este prezent in general la continuturi de 10^{-1} - 10^{-4}% si este genetic legat de zacamintele de hidrocarburi. Se pare ca este favorizata prezenta sa in zacamintele care sunt situate in apropierea masivelor eruptive, a zacamintelor de saruri de K sau a unor falii majore care comunica in adancime cu formatiuni eruptive.

Dintre aparitiile de gaze purtatoare de mult H_2 sunt cele din unele sonde din Campia Germana de N pana la 70% H_2, din Azerbaidjan 10 - 15%, sau din Ungaria de la Keressegopati - 0,9%.

Heliul - este intalnit in aproape toate zacamintele de gaze 0,0001 - 8,5% si mai rar in cele de petrol. Se pare ca varsta formatiunilor este foarte importanta - cele mai vechi fiind mai bogate in acest element. Cele mai bogate zacaminte de gaze in He sunt in America de Nord (SUA si Canada). In SUA doua zone sunt cunoscute: intre Ontario si Texas si intre granita cu Canada (Alberta) si Platoul Colorado. Dintre cele mai boate aparitii mentionam: Four Corners in cretacic, triasic, permian 1,07 - 8,29%; Arizona - (domul Pinto) pana la 8,29%, New Mexico - 5,7% si altele.

Mai sunt cunoscute cele din regiunea Kirov cu 98% N_2 si 1% He, Campia Germana (N) pana la 1,2%He sau zona Melnicov - Volga - in complexul grezo- argilos devonian - 0,098%He.

Argonul - obisnuit 0,005 - 0,008% in gazele cu hidrocarburi. Cantitati mai mari sunt semnalate in gazele asociate vulcanilor noroiosi si in gazele cu continut ridicat in N_2.

Continuturile cele mai ridicate in Ar au fost semnalate intr- o serie de zone din fosta

URSS - cum sunt: Emba - 0,82% Ar si 98% N_2; Saratov - 0,86% Ar, 98,3% N_2, sau in Tadjikistan 0,93% Ar, 78,8% N_2.

Argonul se pare ca nu este in legatura cu acumularile de hidrocarburi, ci este de provenienta partial crustala si in mare parte este o imbogatire prin patrunderea aerului atmosferic.

<u>Oxigenul</u> - apare rar, in cantitati reduse si provine din dizolvarea aerului atmosferic. Urmarindu- se prezenta zacamintelor de gaze s- a constatat ca in general nu corespund zonele gazeifere cu cele petrolifere. Astfel, sunt cunoscute ca zacaminte numai gazeifere Arkomo, Sacramento, Piceanee (SUA), Transilvania (Romania) si altele.

De asemenea, este de semnalat faptul ca in zona Irano - Iraco - Arabica (care contine 60% din zacamintele mondiale de petrol) nu a fost semnalat nici un zacamant pur numai de gaze.

Credem ca este interesant de amintit si o serie de caracteristici ale gazelor care nu sunt asociate zacamintelor de petrol, dar contin in compozitia lor cantitati variabile de hidrocarburi variate. Este cazul cu:

- <u>gazele vulcanilor noroiosi</u> - contin CH_4, foarte putine hidrocarburi superioare, N_2, O_2, H_2 - uneori pana la 15%, CO_2 pana la 3 - 4%. Acest tip de gaze insotind vulcanii noroiosi sunt semnalate in zone cu fracturi tectonice ample si asemenea fenomene sunt cunoscute in Turkmenia, Azerbaidjean, Gruzia, Kerci, Romania, Venezuela, Columbia, Trinidad.

- <u>gazele din sedimentele recente marine</u> - sunt constituite in principal din CH_4, N_2, CO_2, iar hidrocarburile superioare apar sub 10^{-3}%. De exemplu, in sedimentele din California, hidrocarburile gazoase sunt sub $3*10^{-3}$% fata de greutatea sedimentului.

Sedimentele din M. Caspica si M. Azov contin CH_4 - 10^{-2} - 10^{-4} cm^3/kg proba uscata si hidrocarburi superioare sub 10-3 cm^3/kg de proba uscata.

- <u>gazele din sedimentele recente continentale</u> - sunt constituite in principal din CH_4 si N_2. Uneori N_2 poate sa ajunga pana la 99%, iar CH_4 10 - 15%. Mai pot contine N_2, CO_2, iar hidrocarburi superioare nu apar pentru ca nu sunt indeplinite conditiile propice pentru aceasta (O_2 din apa si activitatea bacteriana).

1. 7. 2. APELE DE ZACAMANT

Aceste ape au fost denumite astfel pentru ca insotesc petrolul in structurile de capcana. Datorita conditiilor in care se gasesc (stagnante) prezinta o compozitie chimica net diferita fata de apele subterane obisnuite.

Acest tip de ape sunt bogate in NaCl si contin cantitati apreciabile de $CaCl_2$. Prezenta $CaCl_2$ in apele de zacamant favorizeaza si chiar determina insaracirea acestora in sulfati si carbonati. Fenomenul este cunoscut cu numele de desulfatizarea si decarbonatarea apelor si se desfasoara dupa schema:



$$Na_2SO_4 + CaCl_2 \text{ - - - - > } \underset{\text{insolubil}}{\underline{CaSO_4}} + 2NaCl$$



$$Na_2CO_3 + CaCl_2 \text{ - - - - > } \underset{\text{insolubil}}{\underline{CaCO_3}} + 2NaCl$$

O parte din sulfatii apelor, sub actiunea reducatoare pe care o exercita acumularea de petrol, trece in compusi ai sulfatului, de tipul: $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, HS^-.

De asemenea, micile cantitati de Fe^{3+} existente in apa, sub actiunea reducatoare a petrolului trec in Fe^{2+}.

Toate aceste schimbari ale chimismului apelor se datoreaza migratiei acestora intr- o structura de capcana si conditiilor reducatoare impuse de prezenta petrolului.

In apele de zacamant, datorita contactului indelungat cu petrolul, pot sa apara si o serie de compusi, proprii acestuia, care in timp se dizolva, modificand compozitia acesteia. Din aceasta categorie fac parte hidrocarburile, naftenatii, fenolatii, iodul, bromul si sarurile de amoniu.

In tabelul 10 sunt trecute limitele de concentratie la care apar diferitii componenti mentionati.

Tabelul 10. Principalii ioni si componenti din apele de zacamant.

IONI	sau	COMPONENTI	p.p.m.
CONSTITUTIVI	ANIONI	Cl^-	10 - 18000
		HCO_3^-	0 - 1800
		SO_4^{2-}	0 - 450
		HS^-	0 - 20
	CATIONI	Na^+	10 - 9000
		K^+	0,5 - 140
		Ca^{2+}	4 - 20000
		Mg^{2+}	0 - 600
DIZOLVATI DIN PETROL		C_nH_m	0,7 - 20
		$C_nH_mO_2$. (naftenati)	0 - 500
		C_6H_5O. (fenolati)	0 - ?
		I^-	0 - 12
		Br^-	0 - 300
		NH_4^+	0 - 45

Este de mentionat faptul ca I^-, Br^- si NH_4^+ pot fi prezenti in tote tipurile de ape. Din aceasta cauza se considera ca sunt in legatura cu acumulari de petrol atunci cand se gasesc in concentratii mai mari. Astfel, apele dulci contin I 10^{-5} - 10^{-3} mg/l, apele subterane sarate 10^{-1} - 1 mg/l, apele de zacamant 3 - 10 mg/l. Este considerat indicator de petrol in cercetarea hidrogeochimica atunci cand depaseste 5 mg/l. Continuturile in Br sunt evident mai ridicate in apele care contin multa $CaCl_2$ (ape de zacamant). In apele de mare apare pana la 65 mg/l. In apele asociate acumularilor de petrol s- a ajuns si pana la 6000 mg/l. Deosebit de important este raportul Cl/Br care este cca. 292 in apele marilor, in apele asociate petrolului Cl/Br < 292 (o crestere a continuturilor de Br fata de cele de Cl) si pentru apele care spala formatiuni saline Cl/Br > 292. Continuturile de Br in apele de zacamant sunt utilizate ca indicatori auxiliari de prognoza.

Ionul amoniu NH_4^+ se gaseste in tote tipurile de ape. Provenienta sa este in legatura

cu transformarea materiilor organice. In apele de zacamant este posibil legat de transformarea compusilor cu N ai acestuia.

Amoniul, in apele de suprafata se gaseste de ordinul a cateva mg/l (sub 5 mg/l). In apele de zacamant apare cu continuturi mai mari - peste 10 mg/l.

2. GENEZA HIDROCARBURILOR

Din explicarea mecanismelor de formare a hidrocarburilor se pot trage concluziile cele mai aproape de realitatea genezei petrolului.

Cea mai mar parte a cercetatorilor in domeniu sunt adeptii genezei organice a petrolului, dar sunt o serie de oameni de stiinta care nu pot ignora realitatea formarii hidrocarburilor si prin procese anorganice.

La baza ipotezei de geneza anorganica a petrolului stau reactiile anorganice de formare a hidrocarburilor. Dintre acestea doua categorii de reactii credem ca sunt interesante si anume:

a. <u>Hidroliza carburilor metalice.</u> Carburile de Al si Be reactioneaza energic cu apa sau acizii diluati si dau metan:



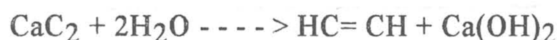
$$Al_4C_3 + 12H_2O \text{ - - - - > } Al(OH)_3 + 3CH_4$$

In aceste carburi, carbonul este continut ca ion C^{4-}, instabil in prezenta apei.



$$C^{4-} + 4HOH \text{ - - - - > } CH_4 + 4OH^-$$

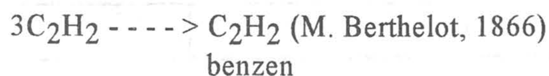
Carburile metalelor alcaline si cele deCa, Sr si Ba contin ionul C_2^{2-} si dau, prin descompunerea cu apa, acetilene:



$$CaC_2 + 2H_2O \text{ - - - - > } HC{=}CH + Ca(OH)_2$$

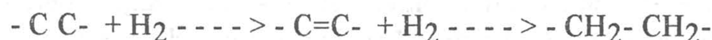
Carburile metalelor tranzitionale sunt fie complet rezistente fata de apa, este cazul TiC, ZrC, fie reactioneaza cu HCl formand hidrogen si metan in cantitati egale (Mn_3C) sau hidrogen si amestec de hidrocarburi gazoase, lichide sau chiar solide ca Fe_3C sau Ni_3C.

Acetilena, poate ca prin polimerizare sa genereze benzen si alti compusi aromatici



$$3C_2H_2 \text{ - - - - > } \underset{\text{benzen}}{C_2H_2} \text{ (M. Berthelot, 1866)}$$

sau prin procese succesive de hidrogenare sa genereze hidrocarburi saturate,



$$\text{- C C- } + H_2 \text{ - - - - > - C=C- } + H_2 \text{ - - - - > - } CH_2\text{- }CH_2\text{-}$$



$$C_2H_2 + 2H_2 \text{ - - - - > } C_2H_6 \text{ (catalizator)}$$

b. <u>Hidrogenarea oxizilor carbonului</u>

Un amestec de oxid de carbon si hidrogen, la 250 - 300°C si in prezenta unui catalizator de nichel trece aproape cantitativ in metan cu degajare de caldura (Sabatier si Senderens, 1902):



$$CO + 3H_2 ----> CH_4 + H_2O$$

CO_2 reactioneza la fel, dar mai greu la temperaturi de 400°C



$$CO_2 + H_2 ----> CO + H_2O$$



$$CO + 3H_2 ----> CH_4 + H_2O$$

Acest tip de reactie este, de fapt, utilizat si in industria chimica de sinteza in obtinerea benzinelor sintetice.

Reactiile analizate justifica formarea hidrocarburilor prin procese anorganice, dar prezinta un viciu major, acela ca nu poate explica marea cantitate de hidrocarburi care formeaza acumularile de petrol de pe Pamant si de asemenea nu pot justifica marea varietate de compusi organici pe care acestea le prezinta (capitolul 1).

2.1. COMPOZTIA CHIMICA A BIOMASEI

In ideea genezei organice a petrolului este necesar sa urmarim posibilitatea de generare a hidrocarburilor de catre componentii materiei organice care participa la formarea acestuia ca materie prima. Pentru aceasta consideram necesar sa urmarim care este compozitia chimica (compusi organici) a biomasei.

Constituentul principal este planctonul (fito sau zooplancton) format in principal din alge, bacterii si de asemenea, de interes remarcabil sunt si plantele superioare.

Planctonul marin si lacustru, constituit in principal din alge microscopice formate in proportie de aproximativ 50% din masa lor din proteine, 5% - 25% lipide si din hidrati de carbon.

Dintre microorganisme sunt de semnalat diatomeele, foarte bogate in lipide, acizi grasi, 3 - 5% hidrocarburi, in special din categoria n- alcanilor.

- Bacteriile - sunt organisme foarte raspandite pe pamant dar si in ape, constituite in principal din proteine, cu pana la 10% lipide, cu continut de hidrocarburi din categoria C_{10} - C_{30} si cu diferite continuturi de acizi grasi.

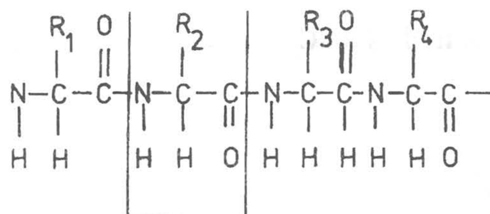
- Plantele superioare - sunt constituite din celuloza30 - 50% si lignina 15 - 25%. Componenti ca semintele, polenul, ceara, rasinile prezinta cantitati importante de lipide. Cu totul special pot contine si hidrocarburi, n- alcani cu C_{27}, C_{29}, C_{31}. De asemenea pot avea in proportii mici si compusi din categoria pigmentilor.

Materia organica produsa de plancton, alge si bacterii se considera ca se acumuleaza in locul de formare prin cadere pe fundul bazinului si din aceasta cauza este considerata autohtona. Materia orgnica provenita din plantele superioare poate fi adusa intr- un bazin de sedimentare de aer sau de apele curgatoare. Din aceasta cauza se considera alohtona.

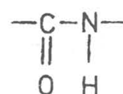
Din punct de vedere geochimic, cunoscandu- se principalii componenti ai biomasei se pune problema care dintre acestia este capabil sa genereze hidrocarburi asemanatoare celor din petrol.

Cunoscandu-se ca materia prima - materia organica este constituita in principal din proteine, hidrati de carbon, lipide si subordonat din pigmenti, vitamine, saruri anorganice si alti compusi vom cauta, in continuare sa analizam posibilitatea de formare a hidrocarburilor din fiecare grupa de compusi amintita.

2.1.1. PROTEINELE - sunt compusi naturali, macromoleculari formati din circa 30 de α- amino-acizi, legati prin legaturi amidice si dispusi in catene polipeptidice.

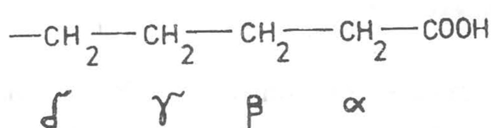


Grupare peptidică

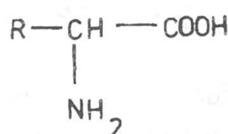


Legatură amidică

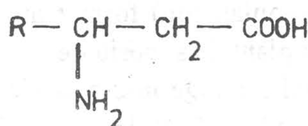
Formula generala a proteinelor. In cadrul proteinelor R_1, R_2, R_3, R_4 reprezinta resturi ale diferitilor aminoacizi. Reamintim ca aminoacizii sunt substante organice care contin in formula gruparea amino - NH_2 si gruparea - COOH carboxil, gruparea aminoacizilor ca fiind α,β sau γ se realizeaza functie de pozitia ocupata de gruparea amino fata de cea carboxil.



Aminoacid

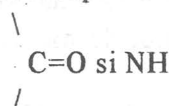


α aminoacid



β aminoacid

Structura proteinelor s-a dovedit a fi in partea helicoidala, cu catenele suprapuse astfel incat pot apare si legaturi suplimentare de hidrogen intre grupele



Dupa dimensiunile macromoleculelor polipeptidice s-a separat, destul de arbitrar o clasa ceva mai simpla, cu greutate moleculara sub 10.000 - <u>clasa peptidelor</u>, iar cele cu greutatea peste 10.000 sunt denumite <u>polipeptide</u>.

Proteinele reprezinta unul din componentii esentiali ai protoplasmei celulei vii.

Proteinele pot fi clasificate, functie de capacitatea de a se solubiliza in apa, astfel:

- proteine solubile
  - albumine
  - globuline
  - anticorpi
  - enzime
  - hormoni
  - etc.

- proteine insolubile
  - keratina (din par si epiderma)
  - colagen (vase tesuturi conjunctive, solzi de peste)
  - spongina (spongieri)
  - etc.

Proteidele reprezinta o categorie de compusi constituiti din combinatii dintre o proteina si o componenta neproteica denumita grupa prostetica. Lund in discutie asemanarea cu proteinele, similitudinea este cu cele solubile. Aceasta categorie de compusi este puternic implicata in fenomenele fiziologice. De exemplu :

- Hemoglobinele: Pigmenti respiratori din sangele vertebratelor.	globina + hem (colorant - protoporfirina + Fe^{2+})	
	proteina	grupa prostetica
- Hemocianina: Pigmenti respiratori din sangele molustelor.	globina + hematocianina (protoporfirina cu Cu^{+})	
	proteina	grupa prostetica

Pigmentul respirator al ascidiilor contine V.

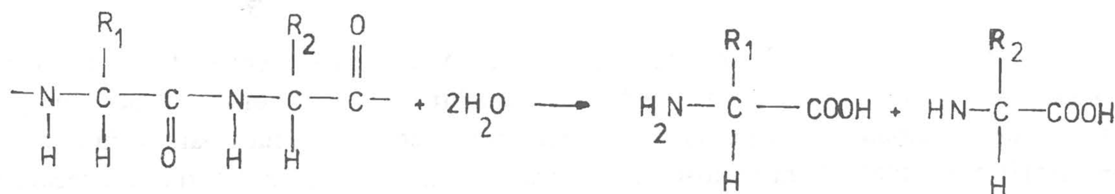
Mai semnalam o serie de proteine cum ar fi:

- Glicoproteide: Constituenti ai tesuturilor animale.	diverse proteine + hidrati de carbon	
	proteine	grupa prostetica
- Nucleoproteide: Constituenti ai bacteriilor si virusilor.	protamine (histone) + acizi nucleici	
	proteine	grupa prostetica

Planctonul este bogat in special in proteine solubile si in proteide. Aceste substante sunt destul de stabile chimic, dar sunt atacate cu usurinta de catre microorganisme. Scleroproteinele nu se ataca direct.

In conditii oxidante, produsul final al degradarii proteinelor si proteidelor este formarea de compusi simpli: CO_2, H_2O, NH_3 - in unele cazuri N_2 functie de tipul de aminoacizi sau chiar H_2S cnd apar si tioaminoacizi. Acest tip de reactii se realizeaza cu eliberare de energie, sursa importanta pentru activitatea vitala. O mare parte din proteine sufera acest tip de transformari si din aceasta cauza dispar integral.

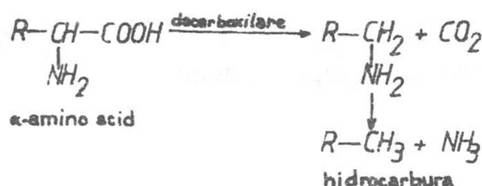
In conditii reducatoare, proteinele se descompun, legaturile lor peptidice se pot hidroliza (chimic sau cu ajutorul enzimelor) eliberndu- se la inceput proteine mai simple (peptide), iar in final aminoacizii din care ele sunt constituite. Acest proces este cunoscut cu numele de proces proteolitic.



Acest proces este admis ca avand loc in natura si in favoarea sa sunt observatiile lui Abelson (1957) care a evidentiat prezenta aminoacizilor in sedimentele bogate in substanta organica (Tabelul 11).

Tabelul 11 Aminoacizii posibil surse de hodrocarburi

Reacție generala



Amino acid	*Hidrocarbură reziduală*
alanină $CH_3-CH(NH_2)-COOH$	etan CH_3-CH_3
α-amino-n-butiric-acid $CH_3-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	propan $CH_3-CH_2-CH_3$
arginină $H_2N-C(=NH)-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	n-butan $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
acid aspartic $HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	etan CH_3-CH_3
acid glutamic $HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	propan $CH_3-CH_2-CH_3$
glicină $CH_2(NH_2)-COOH$	metan CH_4
izoleucină $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$	izopentan $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$
leucină $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	izopentan $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$
lizină $CH_2(NH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	n-pentan $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
fenilalanină $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	etilbenzen $C_6H_5-CH_2-CH_3$
valină $CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$	izobutan $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

Formarea hidrocarburilor pe contul aminoacizilor este controversata dar nu infirmata. Erdman si altii considera ca formarea hidrocarburilor din aminoacizi este posibila prin fenomene de decarboxilare si desaminare a acestora in conditii reducatoare si in prezenta catalizatorilor adecvati. Sunt cunoscuti aminoacizi obisnuiti care pot forma hidrocarburi parafinice pana la pentan, hidrocarburi aromatice.

Procesul de decarboxilare si desaminare al aminoacizilor este un proces anorganic; grupa aminoacizilor nu este reprezentata intre componentii chimici ai petrolului. De aici ideea ca aminoacizii, la fel ca si proteinele se degradeaza biochimic integral si deci nu ar fi

implicati activ in procesul de generare al hidrocarburilor credem ca este interesant de semnalat faptul ca in cursul proceselor de decarboxilare, gruparea carboxil (COOH) eliminata este net mai grea (are mai mult C^{13}) decat restul catenei aminice, mai usoara (mai bogata in C^{12}). Hidrocarburile se formeaza din aceste catene si deci trebuie sa fie mai bogate in C^{12}, aceasta comportare este in concordanta cu compozitia izotopica a hidrocarbuilor din petrol. De aici ideea ca aminoacizii ar putea participa la geneza hidrocarburilor.

2.1.2. HIDRATII DE CARBON

Aceasta categorie de compusi apartin produsilor polihidoxilati prezentnd in compozitie functii aldehidice si cetonice. Hidratii de carbon pot fi cu structura mai simpla, sau prin polimerizare trec in structuri mai complexe prin intermediul legaturilor de oxigen - legatura glicozidica. Principalele categorii de hidrati de carbon sunt (Tabelul 12):

CLASIFICAREA HIDRAȚILOR DE CARBON
(CU CÂTEVA EXEMPLE DINTRE PRODUSII NATURALI)

Clase principale		exemple		
MONOZAHARIDE	aldopentoze - 5 atomi de C - gruparea CHO	D.Riboză	D.Xiloză	
	aldohexoze - 6 atomi de C - gruparea CHO	D.Glucoză	D.Glucoză	(D-Glucopiranoză) D.Glucoză
	cetohexoze - 6 atomi de C - gruparea C=O	D.Fructoză	D.Fructoză	D.Fructoză
	Heterociclii care stau la baza structurii hidraților de carbon	piran	furan	
OLIGOZAHARIDE - formate din 2-9 monozaharide	dizaharide formate din 2 molecule de monozaharide	Zaharoză	Zaharoză	Celobioză
POLIZAHARIDE polimeri cu mai mult de 9 monozaharide		Celuloză	Amidon	Chitobioză (Chitina)

- Monozaharide (sau zaharuri simple cu 5 - 8 atomi de C in molecula). Dintre acestea cele mai frecvent intlnite in natura sunt:

- aldopentoze (C_5) ca xiloza, riboza,etc
- aldohexoze (C_6) ca glucoze, galactoze si altele.
- cetohexoze (C_6) ca fructoze

- Dizaharide (polimeri constituiti din 2 - 9 monozaharide) dintre care in natura frecvente sunt di- si trizaharidele ca sucroza, zaharoza, celobioza si altele.

- Polizaharide polimeri formati din mai mult de 9 monozaharide, dintre care in natura cele mai obisnuite sunt: celuloza, hemiceluloza, amidonul, chitina si altele.

Monozaharidele si dizaharidele sunt usor solubile in apa, tri- si tetrazaharidele si in special polizaharidele sunt insolubile.

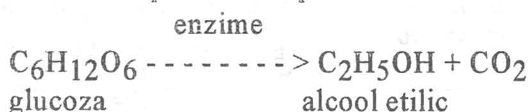
Substanta organica contine cantitati variabile de hidrati de carbon, reprezentati prin diferite tipuri de zaharuri - celuloza, chitina, hemiceluloza si altele.

In conditii aerobe, descompunerea biochimica a hidratilor de carbon se realizeaza cu usurinta si cu obtinere de CO_2 si H_2O si degajare de energie, utilizata in procesul vital.

In conditii anaerobe, sunt atacati cu multa usurinta de enzime care duc la ruperea legaturii de oxigen (glicozidica), considerndu- se ca reactiile sunt destul de asemanatoare cu cele de la proteine, cu degradarea proteolitica. Compusii simplii care se obtin, prin procese de oxidare sau reducere sunt surse de energie pentru activitatea vitala in care sunt angrenati.

Prin reactii enzimatice se poate ajunge si la grasimi sau alcooli prin procese destul de complicate si complexe.

Simplificat acest tip de reactii poate sa se desfasoare astfel:



$$\underset{\text{glucoza}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{enzime}} \underset{\text{alcool etilic}}{C_2H_5OH} + CO_2$$

Acest tip de reactie este uzual in procesele de fermentatie naturala.

Din cele de mai sus rezulta faptul ca hidrati de carbon, desi prezenti uneori in cantitati insemnate in M.O. nu sunt capabili sa genereze hidrocarburi.

Urmarindu- se comportarea zaharurilor la degradare s- a constatat ca ele au o capacitate redusa de rezistenta in timp -maximum 10.000 de ani in sedimente si de asemenea, cu adancimea aceasta rezistenta scade,3 - 4 m reprezentnd o bariera aproape de netrecut.

A fost urmarita aparitia zaharurilor in sedimente recente din California (fig. 7) si s- a constatat ca la adancimi mai mari de 50 m apar continuturi putin imbogatite in acestea, fapt care la prima vedere a infirmat cele spuse mai sus. Explicatia existentei acestor zaharuri si la adancimi mai mari este ca ele de fapt, sunt acelea care au fost inglobate in argile si astfel au fost sustrase din procesul de consum al microorganismelor.

Ceea ce este evident este faptul ca in petroluri nu au fost semnalati hidrati de carbon, deci s- au distrus integral in timpul proceselor de transformare a M.O.

2. 1 .3. PIGMENTII

Acesti compusi se caracterizeaza prin compozitie chimica variata. Pigmentii sunt prezenti atat in plante cat si in animale, la valori de continut infime si cu rol esential in procesele vitale.

Dintre pigmenti vom prezenta numai tipurile care prezinta raspandire mai mare si anume:

- porfirinele;
- carotinoidele;
- flavonele.

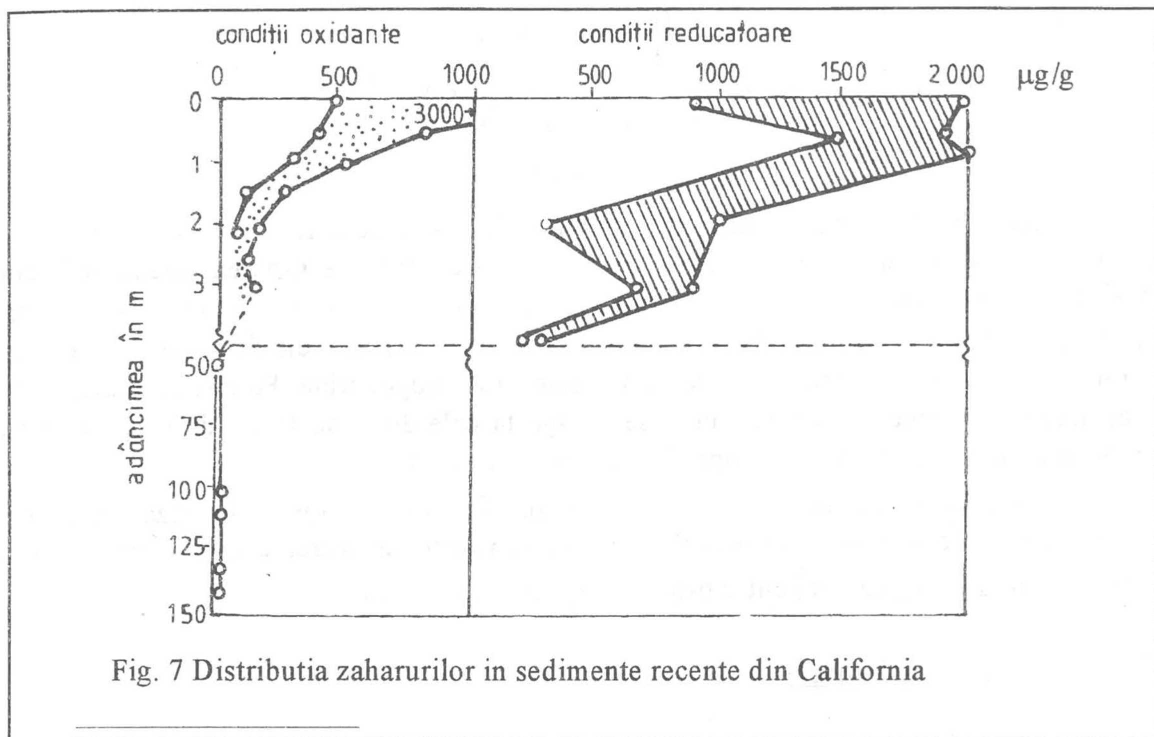


Fig. 7 Distributia zaharurilor in sedimente recente din California

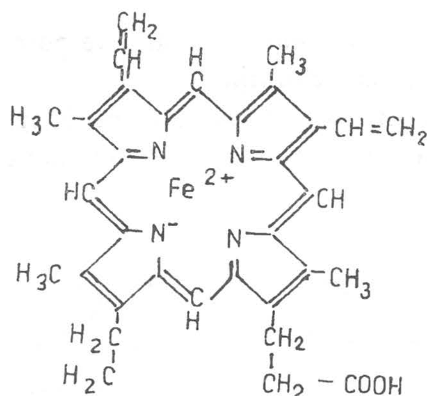
2.1.3.1. Porfirinele - au mai fost discutate si la categoria compusilor cu greutate moleculara mare din petrol, ca urmare a prezentei a doua porfirine de origine animala si a doua porfirine de origine vegetala evidentiate in "crude oil".

Pigmentii din grupa porfirinelor sunt reprezentati prin clorofila, la plantele verzi si prin cytocrom la organismele anaerobe.

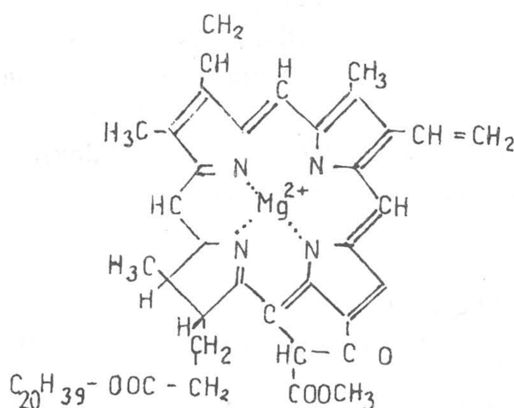
Sangele tuturor vertebratelor contine hemoglobina care este o cromoproteima la care participa o proteina - globina si colorantul propriu- zis care este hemina.

Daca urmarim formula structurala a clorofilei si heminei vom constata asemanari importante si anume: faptul ca ambele au la baza un macrociclu cu 4 inele pirolice, diferentele constand in:

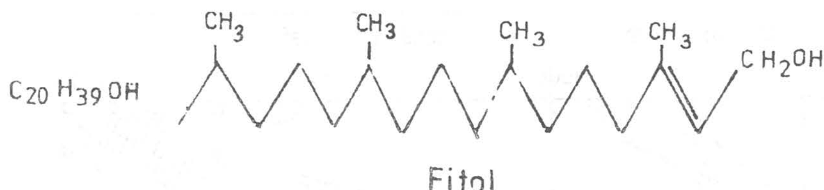
- structura catenelor laterale din pozitiile 6 si 7. Astfel, la clorofila catena de la pozitia 6 este ciclizata, iar la pozitia 7 se gaseste un ester al acidului propionic cu un alcool linear nesaturat - fitolul. La hemina, in ambele pozitii 6 si 7 sunt radicali ai acidului propionic.
- cationul central la clorofila este Mg^{2+}, iar la hemina este Fe^{2+}.



Hemina



Clorofila



Fitol

Pigmentii din aceasta grupa sunt stabili chimic si biochimic. In timpul transformarii M.O. pigmentii sufera modificari in special in ceea ce priveste ruperea catenelor laterale. Astfel, clorofila prin scindarea fitolului si prin reactii de decarboxilare si hidrogenare, specifice mediului puternic reducator in care se desfasoara procesele de acest tip, va duce la formare de dezoxo- filoeritrina si dezoxo- filoeritro- etioporfirina. Pe contul hemoglobinei, mai precisal heminei, in acelasi mod se ajunge la cele doua porfirine de origine animala evidentiate in petrol si anume etioporfirina si mesoporfirina.

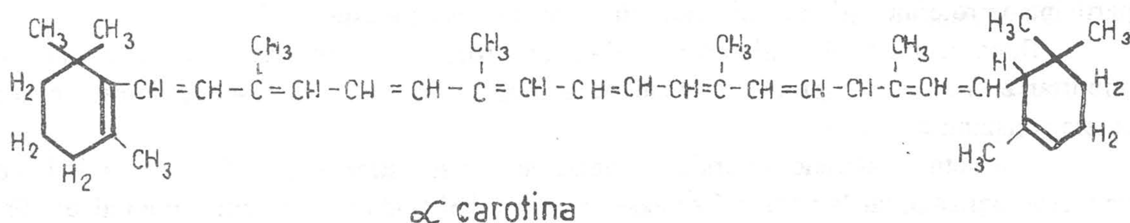
Descompunerea porfirinelor la temperaturi de 200 - 250^{o}C pledeaza pentru ideea temperaturilor de formare a petrolurilor sub aceste valori, iar prezenta lor in petroluri (crude oil) reprezinta un argument pentru originea organica a acestora.

2.1.3.2. Carotinoidele

Aceeasta grupa de pigmenti, din punct de vedere chimic este reprezentata prin poliene - hidrocarburi cu duble legaturi conjugate - C=C- C=C- ca de exemplu:

butadiena CH_2=CH- CH=CH_2 sau

izoprenul CH_2=CH- C=CH_2
|
CH_3

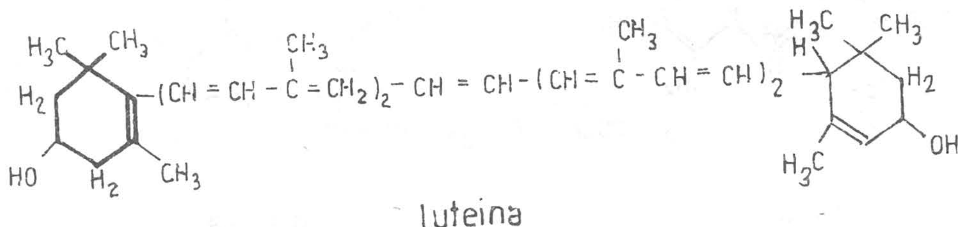


α carotina

Pigmentii din aceasta categorie sunt intalniti atat in regnul animal cat si in cel vegetal - sunt de culoare galbena portocalie sau rosie.

Carotenoidele pot fi grupate astfel:

- hidrocarburi nesaturate - α si β carotenul - insotitoare permanente ale clorofilei, dar care pot sa apara si singure in biomase fara clorofile
- compusi oxigenati care prezinta acelasi schelet cu hidrocarburile carotenoidice dar au fixate si grupe hidoxil sau carbonil. Este cazul luteinei care este o α–carotena cu doua grupari hidroxil.



luteina

Aceasta categorie de pigmenti nu se pastreaza ca atare in petroluri datorita reactivitatii foarte mari.

Am aratat ca fac parte din grupa polienelor si experimental s-a dovedit a fi capabile sa genereze hidrocarburi la temperaturi ce depasesc 119°C. Hidrocarburile generate sunt din categoria celor ciclice nesaturate in conformitate cu schema de mai jos:

a —— m-xilen —— a (a) —— m-xilen —— (a)

β-caroten

b —— toluen —— (b) —— toluen —— (b)

b —— toluen —— b

b —— toluen —— b

posibil

(c) ← 2:6-dimetilnaftalina → (c)

(c) —— 2:6-dimetilnaftalina —— (c)

sau

posibil

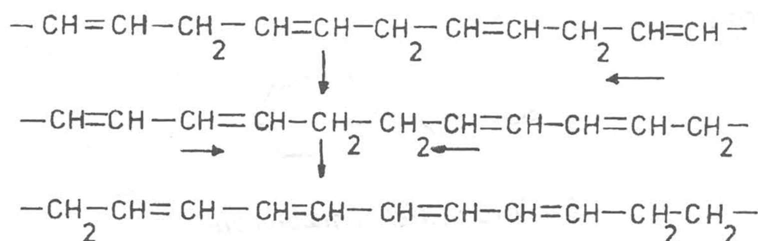
—— 2:5-dimetilnaftalina ——

(d) (d)

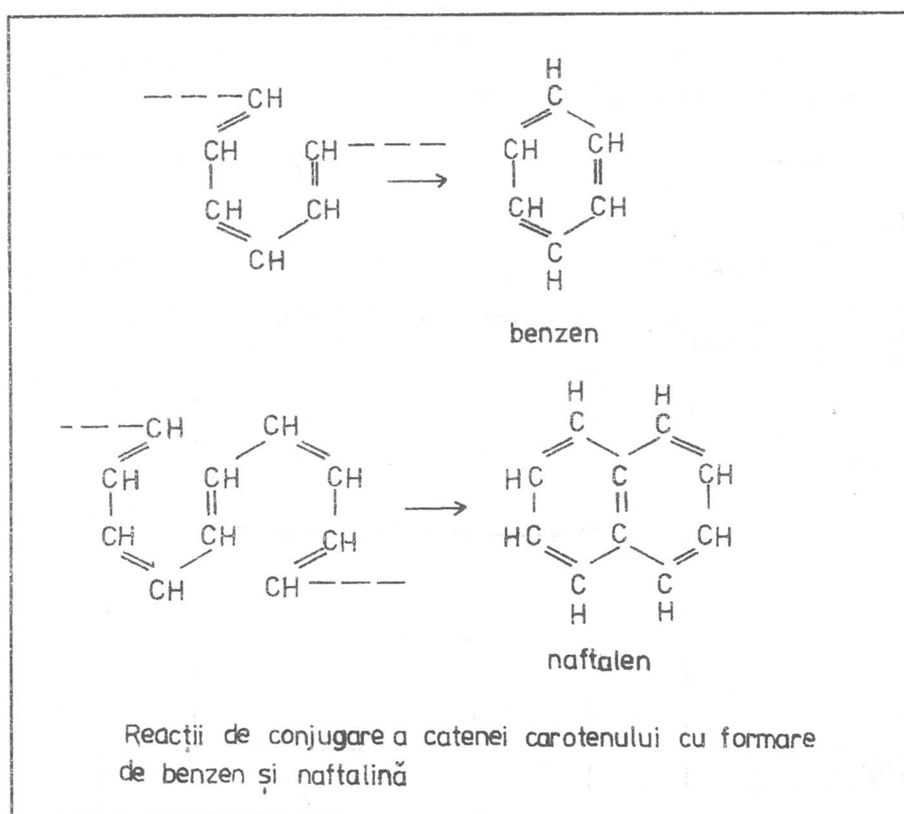
(d) —— 2:5-dimetilnaftalina —— (d)

Procesul se poate desfasura cu viteza mai mare la temperaturi in jur de 150°C, si mai rapid la temperaturi de 170°C. La aceste temperaturi ridicate toluenul, m- xilenul, posibil 2,6 dimetilnaftalina si 2,5 dimetilnaftalina vor putea fi recunoscute numai in stare volatila.

Cercetatori ca Holman (1957) si Keppler (1958) considera ca hidrocarburile ciclice nesaturate pot lua nastere din aceste carotene si prin fenomene de deplasare a dublei legaturi in cazul acidului butenoic cu posibilitate de trecere spre pentenoic si hexenoic.



Prin aceste procese de conjugare si condensare se poate ajunge la hidrocarburi de tipul benzenului si naftalinelor in conformitate cu schema de mai jos.

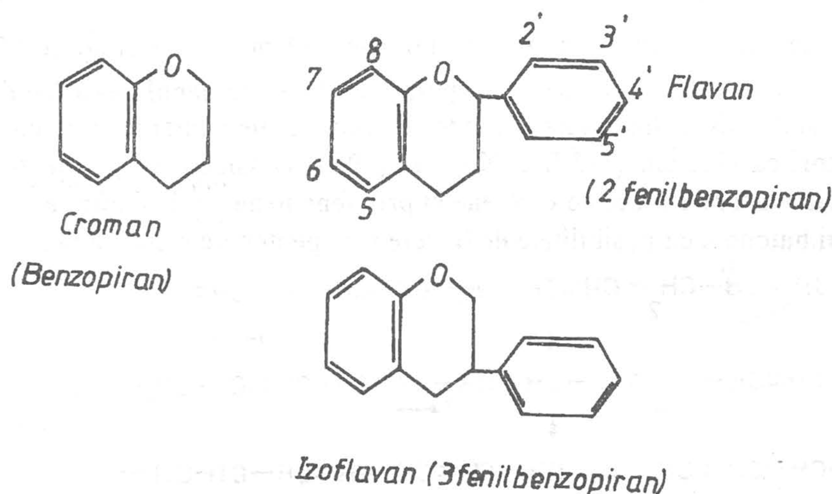


Reacții de conjugare a catenei carotenului cu formare de benzen și naftalină

2.1.3.3. <u>Flavonele</u>

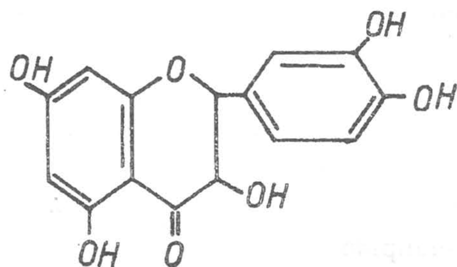
Acest tip de pigmenti este intalnit in special in regnul vegetal. Pana in prezent au fost identificate peste 500 de flavone naturale. Aproape nu exista reprezentanti ai regnului vegetal, plante superioare, care sa nu contina reprezentanti ai flavonelor. Dintre plantele inferioare, numai la cateva au fost identificati asemenea compusi - chlamidomonas si la cateva ciuperci dintre fungii imperfecti.

Din punct de vedere chimic, flavonele sunt derivati benzopiranului (croman) avand un radical fenil substituit in pozitia 2 (flavan) sau in pozitia 3 (izoflavan).

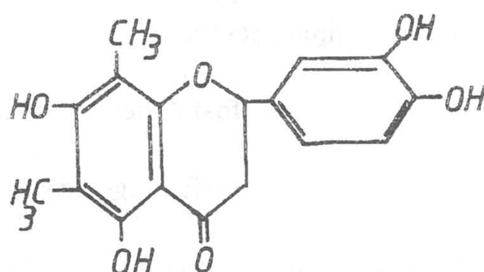


Intre diferitii compusi care alcatuiesc aceasta grupa de pigmenti exista o legatura structurala stransa, deosebirile dintre ei fiind in functie de gradul de oxidare al ciclului piranic. Fiecare grad de oxidare genereaza o serie de compusi flavonici. Dintre flavone, mai raspandite sunt cvercitolul si miricetrolul - flavone cu grupari OH. Mentionam ca au fost evidentiate flavone si in regnul animal, dar se considera ca acestea sunt aduse tot din regnul vegetal prin alimentatie. Astfel, cvercetolul ca si alte flavone au fost identificati in polenul de pe aripile fluturilor, in unele larve, dar mai ales in propolis.

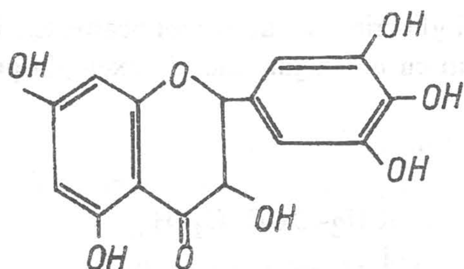
O alta categorie de flavone, pe langa prezenta radicalilor OH sunt purtatoare, in diferite proportii si diverse pozitii, de diversi radicali de hidrocarburi. Este cazul cu CIRTOMINETINA evidentiata in ferigi.



Cvercetol



Cirtominetină



Miricetrol

Flavonele prezinta unele asemanari cu lignina. Ca si aestea se hidrolizeaza cu destula usurinta, se produce o rupere a legaturii glicozidie (de O) si poate chiar o desfacere a ciclurilor benzenice cu generare de chalcona.


C_6H_5- CH=CH- CH=CH- CO- CH=CH- CH=CH- C_6H_5

Flavonele gasindu-se in concentratii mici, si in special in plantele superioare, reactiile de generare a hidrocarburilor pe contul lor nu au fost studiate la fel ca pentru ceilalti pigmenti.

Din cele detaliate in acest subcapitol este evident faptul ca pigmentii reprezinta o grupa de compusi care participa cu o pondere infima in M.O. supusa transformarilor pentru a se forma petrol.

Din aceasta cauza, chiar daca pigmentii sunt capabili sa genereze hidrocarburi (vezi carotinoidele) contributia lor cantitativa este nesemnificativa.

Pigmentii, prin grupa porfirinelor, raman indiatori insemnati pentru justificarea ori- ginii organice a petrolului si conturarea datelor termodinamice in care s- a produs acest proces deosebit de complecs.

2. 1. 4. LIPIDELE

Lipidele (lipoide) reprezinta o categorie mare de compusi cu participare consistenta cantitativ in compozitia M.O.. Termenul este consacrat de chimia biologica si obisnuit in aceasta categorie discutam despre cunoscutele grasimi.

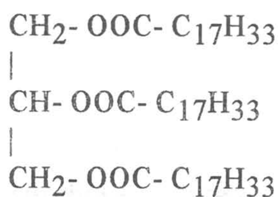
Lipidele din punct de vedere chimic fac parte din categoria esterilor (combinatii intre alcooli si acizi organici). In mod eronat, in categoria lipidelor erau cuprinsi si o serie de compusi ca steroidele, carotenoidele, vitaminele si altele. La baza acestor erori sta proprietatea comuna de solubilizare in solventi organici si insolubilitatea in apa.

Lipidele pot fi clasificate astfel:

- lipide simple, si ele de doua tipuri:
    - grasimi sau gliceride
    - ceruri
- lipide compuse:
    - fosfati de: - fosfolipide
      - fosfoaminolipide
    - fosfosfingozide

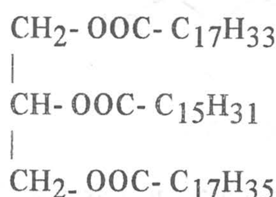
Grasimile sau gliceridele sunt esteri ai glicerinei cu acizi monocarboxilici superiori. Cei trei hidroxili ai glicerinei pot fi esterificati cu un singur acid, de exemplu palmitic sau oleic, cu doi sau trei acizi diferiti.

Astfel, exemplele de mai jos credem ca sunt edificatoare:



TRIOLEINA

(Glicerida cu un acid)



OLEO- PALMITO- STEARINA

(Glicerida cu trei acizi)

Mentionam ca acizii participanti nu sunt totdeauna "acizi grasi"- adica acizi organici saturati - cum sunt acidul palmitic C_{16} sau stearic C_{18} - ci pot apare destul de frecvent si acizi nesaturati - cu duble legaturi - este cazul acidului oleic C_{18} cu o dubla legatura, sau a acidului palmitoleic C_{16} cu o legatura dubla sau a acidului linolic C_{18} cu doua duble legaturi - si altii.

Acizi nesaturati (Exemple)

1. Cu o dubla legatura

a. dodecenoic (C_{12}) CH_3- CH_2- CH = CH- $(CH_2)_7$- COOH
a. tetradecenoic (C_{14}) CH_3- $(CH_2)_3$- CH=CH- $(CH_2)_7$- COOH
a. palmitoleic (C_{16}) CH_3- $(CH_2)_5$- CH=CH- $(CH_2)_7$- COOH

a. oleic (C_{18}) CH_3- $(CH_2)_7$- CH=CH- $(CH_2)_7$- COOH
a. petroselic (C_{18}) CH_3- $(CH_2)_{10}$- CH=CH- $(CH_2)_4$- COOH
a. eicosenoic (C_{20}) CH_3- $(CH_2)_9$- CH=CH- $(CH_2)_7$- COOH
a. erneic (C_{22}) CH_3- $(CH_2)_7$- CH=CH- $(CH_2)_{11}$- COOH

2. Cu doua duble legaturi

a. linolic (C_{18}) CH_3- $(CH_2)_4$- CH=CH- CH_2- CH_2- CH=CH- $(CH_2)_7$- COOH

3. Cu trei duble legaturi

a. linoleic (C_{18})
CH_3- CH_2- CH=CH- CH_2- CH=CH- (CH_2)- CH=CH- $(CH_2)_7$- COOH
a. elaeostearic (C_{18})
CH_3- $(CH_2)_3$- CH=CH- CH=CH- CH=CH- $(CH_2)_7$- COOH

4. Cu patru duble legaturi

a. arahidonic (C20) CH_3- $(CH_2)_4$- $(CH=CH- CH_2)_4$- CH_2- CH_2- COOH

5. Cu sase duble legaturi

a. decosa- hexaenoic (C_{22}) CH_3- $(CH=CH- CH_2)_6$- CH_2- CH_2- COOH

Acizii enumerati sunt numai o parte dintre cei cu care se poate esterifica glicerina. Proportia in care apar acestia este diferita.

Este de mentionat faptul ca cel mai raspandit in grasimi este acidul oleic - el reprezinta, cel mai des mai mult de jumatate din greutatea grasimii si numai foarte rar este sub 10%. Din nici o grasime concentrata pana astazi acidul oleic nu lipseste complet.

Cerurile sunt esteri ai alcoolilor monohidroxilici superiori cu acizi monocarboxilici superiori, ambii cu catena normala. Cerurile naturale sunt intotdeauna amestecuri de mai multi esteri cu cantitati variabile de acizi liberi, alcooli liberi si parafine.

CH_3 - $(CH_2)_{2n}$- CH_2- $OOCR_1$ este formula generala a acestor compusi,in care R_1 este radicalul unui acid monocarboxilic.

Cerurile de insecte si cele de plante au compozitia foarte asemanatoare. Vom da o serie de date de compozitie chimica a unor ceruri naturale. Asa de exemplu, ceara dealbine contine: esteri ai alcoolilor din seria CH_3- $(CH_2)_n$- CH_2OH cu 24, 26, 28, 30, 32,34 atomi de carbon; acizilor din seria CH_3- $(CH_2)_n$- COOH cu C_{24} C_{34} in molecula si parafinele cu C_{25}, C_{27}, C_{29}, C_{31}. Este purtatoare si de 14 - 15% acizi liberi.

Unele ceruri vegetale pot fi constituite numai din hidrocarburi - este cazul cerei de pe frunzele de tutun - parafina de tipul ($C_{29, 31, 33}$) in principal si putine $C_{25, 27}$, sau cea de pe frunzele de varza care 95% C_{29} (n- nonacosan) si 5% C_{31} (n- hentriacontan).

In animalele superioare, cerurile apar mai rar. Din capul si slanina unui mamifer marin, casalotul (Physeter macrocephalus) s- a izolat ceara solida (spermaceti) si o ceara lichida - uleiul de spermaceti.

Spermacetii (warlatul) se compune in principal din palmitat de cetil, esterul acidului palmic (C_{16}) cu alcoolul cetilic (C_{16}). Uleiul de spermaceti este ameste de esteri ai unor

acizi superiori nesaturati si ai acizilor saturati C_{12}, C_{14}, C_{16}, mai ales cu un alcool nesaturat superior, alcoolul oleic $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2OH$.

Fosfatidele cuprind acele lipide care dau prin hidroliza, in afara de glicerina si de acizi monocarboxilici superiori, acid fosforic, fosfolipide si aminoalcool, fosfoaminolipide. Se disting doua clase de fosfoaminolipide: lecitinele si cefalinele, care se deosebesc prin aminoalcoolul lor: colina, in cazul lecitinelor si colamina in cazul cefalinelor. Formulele generale sunt:

COLINA - $HOCH_2-CH_2-N(CH_3)_3-OH$
COLAMINA - $HOCH_2-CH_2-NH_2$

Formula generala a fosfalipidelor este:

```
CH2- OOC- R1                                CH2- OOC- R1
|                                           |
|                                           |          O
|                     sau                   |         /
CH- OOC- R2                                 CH- O - P- OH
|                                           |         \
|        O                                  |          OH
|       /                                   |
CH2- O - P- OH                              CH2- OOC- R2
        \
         OH
```

in care R_1,R_2 - acizi monocarboxilici superiori in special acizi palmitic, stearic, oleic, linolic, dar se intalnesc si acizi de un tip mai special, cum este acidul arahidonic: $C_{20}H_{32}O_2$. Aminoalcoolul este legat ca ester de acidul fosforic in cadrul fosfoamidelor:

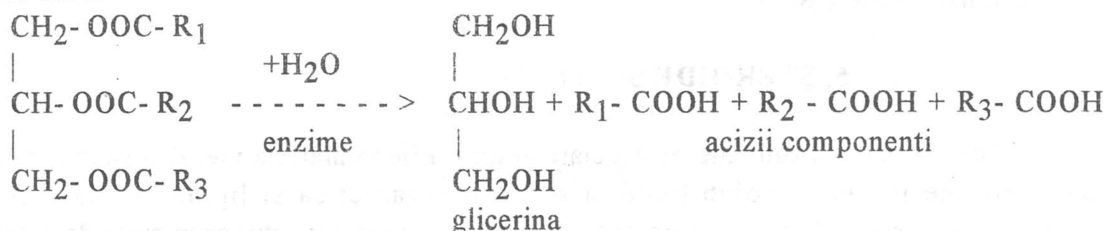
```
CH2- OOC- R1
|
|                        O lecitina
CH- OOC- R2
|         O-
|        /
CH2- O - PO
         \
          O- CH2- CH2- N(CH3)3
```

```
CH2- O
|     \
|      CH(CH2)14CH3
|     /
CH- O                          Un acetat fosfatidic.
|
|          OH
|         /
CH2- O- P(O)
          \
           O- CH2- CH2NH2
```

Fosfofingozidele sunt mai complexe ca fosfatidele si mai putin interesante in cercetarea pentu petrol. Ele sunt compusi care prin hidroliza pun in libertate,pe langa acizii grasi si pe care- i contin si o serie de compusi din urmatoarele categorii: oze (pentoze sau hexoze), mezoinozitol (alcool provenit din ciclizarea glucozei - polialcool ciclic), acizi uronici (acizi proventi din zaharuri prin inlocuirea gruparii CH_2OH cu COOH) si un compus cu N. Sunt neinteresante in studiul pentru petrol pentru ca apar in proportii reduse, iar produsii de descompunere fiind hidrati de carbon sau alcooli se degradeaza usor.

In procesul de formare al hidrocarburilor pe contul lipidelor, cea mai mare parte a cercetatorilor a admis aceasta posibilitate, in special pe contul grasimilor. In favoarea acestui mecanism este si controlul izotropic al C si anume faptul ca s- a constatat o imbogatire in C^{12} a hidrocarburilor astfel formate, similara cu cea din petrol.

Grasimile sunt atacate cu destula usurinta atat chimic cat si biochimic, scindandu-se prin hidroliza in alcooli - glicerina si acizii componenti - in special acizii grasi. Reactia de principiu fiind:



$$\begin{array}{l} CH_2-OOC-R_1 \\ | \\ CH-OOC-R_2 \\ | \\ CH_2-OOC-R_3 \end{array} \xrightarrow[\text{enzime}]{+H_2O} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{glicerina} \end{array} + \underbrace{R_1-COOH + R_2-COOH + R_3-COOH}_{\text{acizii componenti}}$$

Glicerina se descompune in continuare cu eliberare de $CO_2 + H_2O$ + o cantitate de energie, energie utilizata in procesele biochimice, ea distrugandu- se in totalitate.

Acizii componenti ai grasimilor, in urma fenomenelor de transformare biochimice si/sau anorganice pot sa genereze hidrocarburi. Este admis fenomenul de decarboxilare al acizilor, cu eliminare deci de CO_2 si obtinere de hidrocarburi:



$$R-COOH \text{ - - - - - - >} R-H + CO_2$$

Acest fenomen, pentru un numar mare de acizi, se relizeaza cu mare usurinta. Pentru acizii monocarboxilati saturati (acizii grasi stricto- senso) din care rezulta parafine, procesul se pare ca are loc cu destula greutate.

Decarboxilarea se pare ca nu decurge direct nici macar in prezenta enzimelor. Acizii din grasimi sunt disproportionati, catenele sunt rupte enzimatic cu formare de acizi alcooli si acizi cetone, chiar alcooli mai simpli, care in mediu reducator pot elimina apa cu formare de hidrocarburi nesaturate:



$$R-CH_2-CH_2OH \text{ - - - - - - - - >} R-CH=CH_2 + H_2O$$

care se hidrogeneaza la potential redox scazut cu formare de hidrocarburi saturate



$$R-CH=CH_2 + H_2 \text{ - - - - - - - >} R-CH_2-CH_3$$

Mai mult se considera ca, hidrocarburile nesaturate si alcooli nesaturati din petrol pot reactiona intre ei cu formarea de hidrocarburi ciclice neaturate



$$\underset{\text{acetilena}}{3C_2H_2} \text{ - - - - - - - >} \underset{\text{benzen}}{C_6H_6}$$

Procesul de formare a hidrocarburilor prin decarboxilarea acizilor organici justifica si aparitia de hidrocarburi cu numar impar de atomi de C. Admiterea mecanismului de formare a hidrocarburilor din grasimi, prin marea varietate a acizilor participanti, ar putea justifica si marea varietate de hidrocarburi existente in petrol.

In cazul in care procesele de transformare a acizilor din grasimi se realizeaza in conditii aerobe, acestia sunt atacati enzimatic complex, se realizeaza o rupere succesiva a catenelor, cu eliberare in final de CO_2 si H_2O.

Acizii din categoria celor implicati in grasimi au fost evidentiati si in sedimente, kerogen, carbuni, etc.

Lipidele - fosfatide trebuie privite in acelasi mod cu grasimile si anume, prin hidroliza formeaza glicerina, acizi monocarboxilici superiori, acid fosforic si aminoalcooli.

Acizii organici vor parcurge acelasi drum ca cel descris la grasimi, glicerina va reprezenta si ea un compus energetic, iar ceilalti compusi cu N si P vor fi implicati in procesele de transformare a M.O.

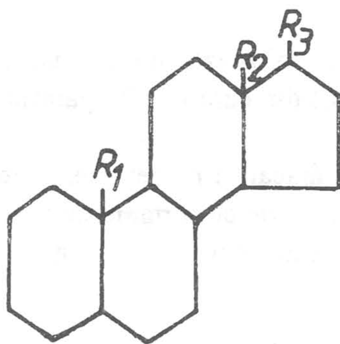
2. 1. 5. STEROIDE SI STEROLI

Acesti compusi sunt adesea asociati cu grasimile in materia vie. Din cauza ca prezinta insolubilitate in apa si solubilitate in solventi organici ca si lipidele adesea le gasim clasificate alaturi de ele ca reprezentand o varietate in cadrul acestui grup mare de compusi.

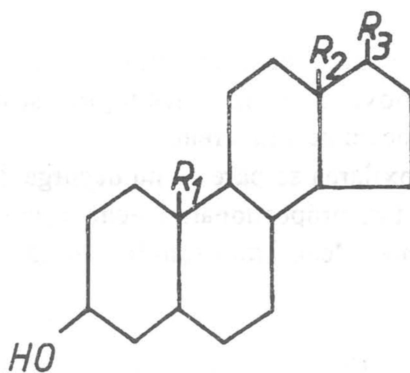
Prin structura lor chimica foarte diferita, se vede clar eroare de clasificare ca lipide.

Steroidele au ca structura de baza un schelet tetraciclic al C. Acest schelet este constituit din trei cicluri hexanice si un ciclu pentanic, cu diferite grade de aromatizare si cu catene laterale diferite R_1, R_2, R_3, reprezentate in general prin grupe aldehidice, foarte frecvent CH_3, cetonice, aldehidice si chiar heterociclice.

Steroidele sunt strans asociate cu sterolii, care sunt alcooli ai steroidelor sau pot fi chiar esterificati.



Formula generala a steroidelor



Formula generala a sterolilor

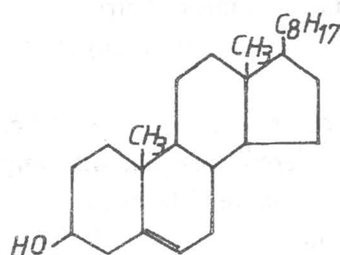
Steroidele si steroli sunt atat de origine animala cat si de origine vegetala.

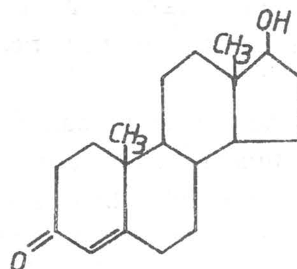
Unul dintre sterolii foarte raspanditi este colesterolul - in sange, creier, toate tesuturile animale, nervi, glanda suprarenala. Hormonii sexuali de tip testosteron, progesteron fac parte din aceeasi categorie de compusi.

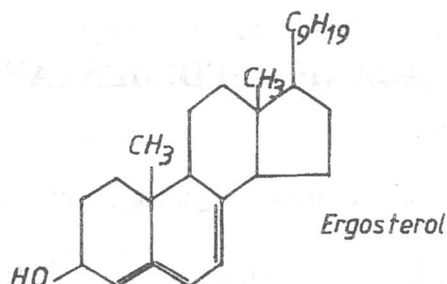
O alta grupa mare de steroli este cunoscuta ca micosteroli - cel mai important fiind ergosterolul (drojdia de bere), in care, radicalii R_1 si R_2 sunt din CH_3, iar R_3 este C_9H_{19}.

Sunt cunoscute si doua grupe de filosteroli si steroli marini cu 28 sau 29 de atomi de

carbon cum sunt: ostreasterolul din stridii cu R_1 si R_2 din CH_3, iar R_3 este C_9H_{19} (28 de atomi de carbon) sau clionasterolul din buretii de mare cu 29 de atomi de carbon si cu R_1 si R_2 din CH_3, iar R_3 este $C_{11}H_{21}$.







Steroidele si sterolii reprezinta compusi organici deosebit de importanti in cercetarea pentru descifrarea genezei petrolului nu din punct de vedere al capacitatii de generare a hidrocarburilor ci ca biomarkeri, cu implicatii interesante in aprecierea gradului de maturizare al M.O.

S- a constatat ca acesti compusi prezinta o crestere a gradului de aromatizare cu cresterea gradului de maturizare termica a M.O. (fig. 8).

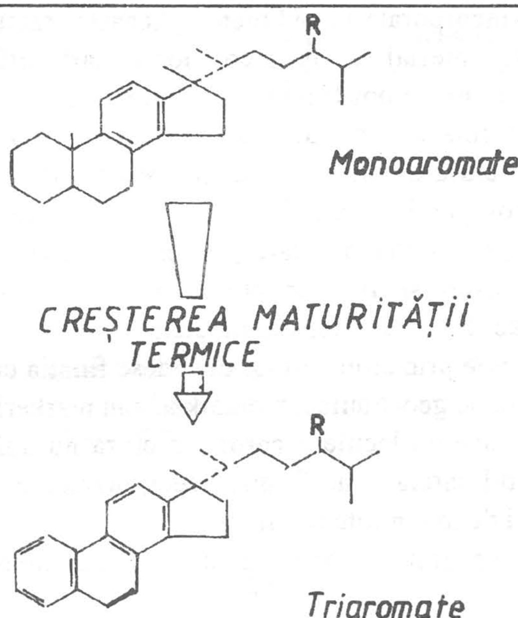


Fig. 8 Aromatizarea steroidelor. Schimbarea steroidelor monoaromatizate in triaromatizate cu cresterea gradului de maturizare termica a M.O.

In concluzie, dintre componentii principali ai M.O. numai acizii din grasimi sunt unanim admisi a fi capabili sa genereze hidrocarburi. La acestia se mai adauga pigmenti - in special cei din categoria carotinoidelor - dar prezenta lor in proportii infime in M.O. nu ii face prea interesanti in generarea cantitatilor atat de mari de hidrocarburi.

Proteinele si hidratii de carbon sunt compusi priviti ca surse energetice ale proceselor de transformare a M.O.

Pigmentii, steroidele si sterolii sunt folositi in cercetarea pentru petrol ca indicatori ai genezei organice a acestuia si in aprecierile de conditii termodinamice din timpul procesului de transformare a M.O. Mai mult, ultimii sunt dintre biomarkerii frecvent folositi in cercetarile de geneza a materiei prime pentru petroluri si carbuni.

3. ORIGINEA SI FORMAREA MATERIEI ORGANICE SEDIMENTARE

M.O. sedimentara este provenita din materia organica vie si din produsele metabolismului sau.

Dupa moartea organismelor, substantele componente: hidrati de carbon, proteine, lipide, lignina, etc. intra in procese ample si complexe de descompunere functie de conditiile de mediu (in special functie de potentialul redox). Parte din aceste produse de descompunere pot fi reciclate de alte organisme si utilizate ca sursa de energie. Compusi ca CO_2, H_2O, CH_4, NH_3, N_2, H_2S, etc. pot apare ca produse ale procesului metabolic. De asemenea, o parte din materia organica poate forma prin procese fizico- chimice CO_2, H_2O si altele (vezi cap. 2). Restul, care in cea mai mare parte din cazuri reprezinta o fractie foarte mica din cantitatea intiala de materie vie, scapa complet reciclari biologice sau proceselor fizico- chimice de descompunere si este incorporata in sedimente. Aceasta fractie este sursa primara pentru M.O. sedimentara. Acest material se poate comporta foarte diferit in aceleasi conditii de mediu. Astfel, o serie de compusi pot fi toxici, sau nu pot fi utilizati ca sursa energetica, sau se polimerizeaza usor si formeaza structuri foarte rezistente chiar la atacul enzimatic. Acesti compusi vor mentine structura chimica asemanatoare cu a materiei vii din care provin. In aceasta categorie intra compusii cu reactivitate chimica foarte mica, de obicei aceia care aveau rol protector al organismelor din care provin, cum este cazul cu unele hidrocarburi saturate, ceruri vegetale, rasini, sporopolen, chitina, etc; sau substante derivate din pigmenti (porfirinele) sau alte metabolite (steroide, steroli, etc.).

Aceste molecule, care prin structura lor dovedesc filiatia cu materia organica vie, sunt cunoscute cu numele de fosile geochimice, biomarkeri sau markeri geochimici.

Sunt insa, numeroase molecule a caror structura nu aminteste cu nimic structura materiei organice pe contul careia s- au format. Deci, practic sunt compusi de neoformatie. Acesti compusi pot fi si ei de mai multe tipuri.

a) structurile de neoformare pot sa mosteneasca elemente din materialul din care provin;

b) compusii nou formati pot prezenta structuri necunoscute in materia organica vie;

c) unele structuri ale materiei vii pot fi mostenite de unii compusi, dar care sunt atat de complicati incat cu actualele metode de analiza (chiar foarte moderne) nu pot fi analizate integral.

Acestea sunt greutatile intampinate de cercetatorii care cauta sa descifreze pana la ultimul compus de neoformatie in vederea stabilirii rolului sau in geneza petrolului.

Produsele organice incorporate in sedimente pot proveni din organismele vii depuse direct in bazinul de sedimentare - provenienta autohtona. Dar materialul poate fi adus din afara bazinului de sedimentare prin activitatea apelor curgatoare, a vantului. Astfel, M.O. poate fi contemporana sau mai veche decat stratele de sedimente. Materialul adus este influentat de rocile magmatice si metamorfice din zona, de solutiile care perticipa la fenomenele de eroziune, de transgresiuni sau alte modificari geologice importante. Tot acest material organic astfel introdus in bazinul de sedimentare formeaza materialul alohton.

M.O. sedimentara este cea care s- a format prin toate aceste procese, din insumarea materialului autohton cu cel alohton.

Modul de comportare al M.O. sedimentare cu cresterea adancimii de ingropare a acesteia este considerat similar cu comportarea M.O. supusa pirolizei* in laborator.

Astfel, piroliza si fenomenele de carbonificare sunt procese de imbogatire in faza solida a M.O., care fractioneaza progresiv formand compusi volatili sau solubili in solventi organici - oricum sunt compusi bogati in hidrocarburi. Reziduul insolubil pierde in principal O si H si din aceasta cauza se imbogateste in C. In ambele situatii rezultatul final este formarea de molecule simple, chiar de CH_4, iar reziduul este forte bogat in C.

Rezultatul procesului este influentat in principal de compozitia chimica a materiei prime, de raportul H/C si bineanteles de evolutia naturala a acesteia in sedimentele in care este prinsa ca M.O.

Evolutia materiei prime poate fi considerata a fi ajuns in stadiul de kerogen cu cele trei tipuri cunoscute functie de raportul O/C si H/C.

Termenul de kerogen am aratat ca este atribuit constituentilor din rocile sedimentare care este insolubil in solventi organici sau alcalini. El este deosebit astfel, de bitumene care sunt compusii organici solubili in acest tip de solventi.

Kerogenul si bitumenele sunt compusi cu greutate moleculara mare prezenti in roci sedimentare, petroluri si carbuni. Urmarindu- se relatia intre acesti compusi si formatiunile cu sau fara acumulari de petrol se constata ca cea mai mare parte este dispersata in afara rocilor rezervor (fig. 9).

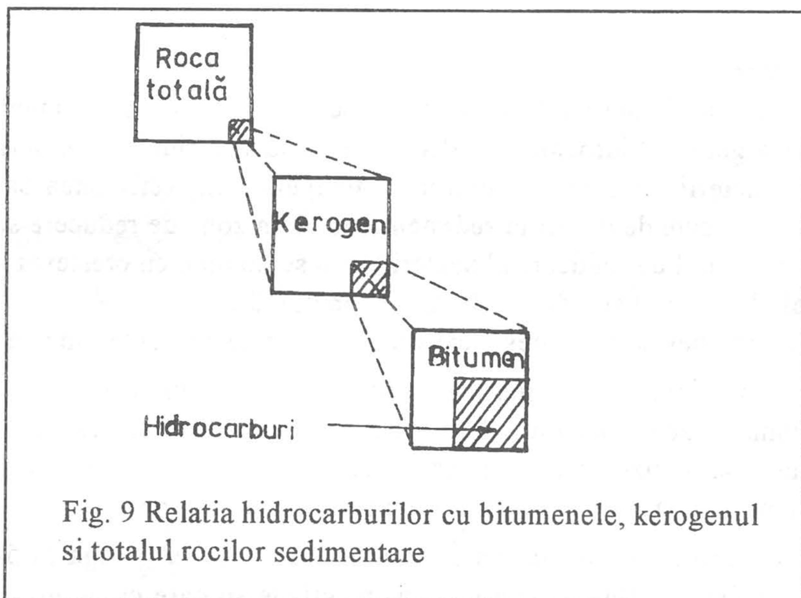


Fig. 9 Relatia hidrocarburilor cu bitumenele, kerogenul si totalul rocilor sedimentare

* Piroliza este fenomenul de rupere a structurii hidrocarburilor la temperaturi peste 600^oC. Cracarea - acelasi proces dar la temperaturi sub 650^oC.

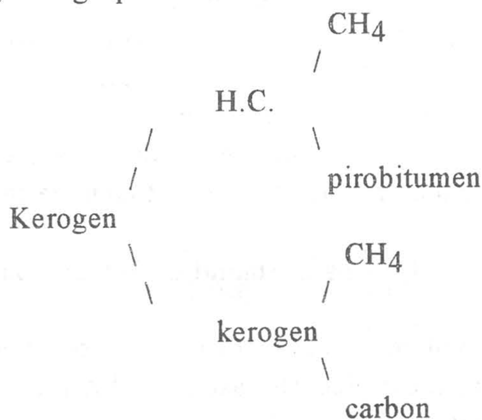
3.1. TRANSFORMARILE DIAGENETICE SI CATAGENETICE

M.O. ete foarte putin rezistenta tinzand sa treaca, prin rearanjarea structurala a compusilor, la kerogen si probabil pe contul acestuia vor apare hidrocarburile.

In favoarea acestui mecanism pledeaza prezenta hidrocarburilor, asemanatoare celor din petroluri, in sedimentele recente de la Santa Barbara - California. Ele se dovedesc a se forma la inceputul procesului de transformare a M.O.

Generarea de petrol si gaze este in legatura cu transformarile fizico- chimice, cu toate fenomenele de ingropare, de rapiditatea cu care se realizeaza ingroparea sedimentelor si de indeplinirea conditiilor de generare de hidrocarburi. Este o oarecare similitudine a acestor procese cu cele de generare a carbunilor si a CH_4, cu amendamentul ca tipul de produs final este functie de tipul de kerogen si aceasta este functie de tipul de materie prima.

Fenomenele de aparitie a hidrocarburilor se relizeaza cu indepartarea radicalilor simplii CO_2, H_2S, H_2O ca urmare a unor fenomene de disproportionalitate a compozitiei M.O., de regrupare a acesteia in structuri aromatice. Schematic procesele decurg astfel:



H.C. = hidrocarburi (altele decat CH_4).

Stadiile de transformare sunt:

- Diageneza
- Catageneza
- Metageneza

Diageneza

Fenomenele de transformare a M.O. se pot observa in detaliu in sedimentele fine care au o buna sansa de a genera hidrocarburi. M.O. este supusa actiunii biochimice intense a microorganismelor (bacterii) si actiunii catalitice a temperaturii. Activitatea bacteriana este foarte intensa pe primele sute de metrii in sedimente, in toata zona de reducere sulfatica. Este interesant de observat ritmul de reducere al bacteriilor in sedimente cu cresterea adancimii. In acest sens sunt datele lui Zobell si Aderson (1936) (Tabelul13).

Pe masura ce temperatura si presiunea cresc, actitivitatea bacteriana se diminueaza. Daca temperatura creste incet si se mentine in jur de 30^{o}C, atunci microorganismele isi mentin activitatea pana la adancimea de 1000 - 2000 m. M.O. este degradata de microorganisme specializate si se realizeaza cu degajare de compusi gazosi - cunoscuti cu numele de gaze biogene si care pot ajunge pana la 20% din rezerva totala de gaze.

In acest stadiu initial de tansformare, temperatura pote sa ajunga la 50 - 60^{o}C si potentialul redox este foarte redus. Dolomitele si smectitele se pare ca au un rol catalitic in procesele de rupere al functiilor acide sau de alt tip, purtatoare de oxigen (fenomene de decarboxilare). In diagrama lui Van Krevelen (fig.10) aceasta se materializeaza printr- o

Tabel 13. Cantitatea de bacterii in sedimente recente - San Diego (California).

Adancimea (m)	Bacterii anaerobe (a)	Bacterii aerobe (b)	Raportul a/b
0 - 3	1.160.000	74.000.000	1:64
4 - 6	14.000	314.000	1:21
14 - 16	8.900	56.000	1:6
24 - 26	3.100	10.400	1:3
44 - 46	5.700	28.100	1:5
66 - 68	2.300	4.200	1:2

scadere rapida a raportului O/C la kerogenul de tipul III, o scadere mai slaba la tipul II si o scadere mai putin evidenta a raportului H/C.

In ceea ce priveste variatia reflectantei vitrinitului (parametrul fizic utilizat in aprecierea transformarii M.O. - metamorfozarii acestora - notat cu R_0) mentionam ca valoarea acestuia in timpul proceselor de diageneza nu depaseste procentul de 0,5%.

<u>Catageneza</u> - se desfasoara la temperaturi ce depasesc 50 - 60°C si functie de tipul de

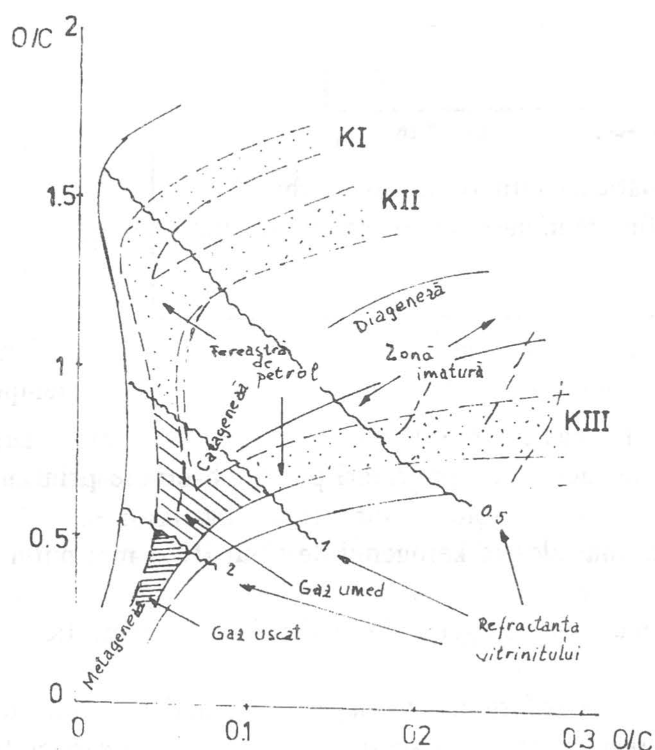


Fig. 10 Schema generala de evolutie a kerogenului in acord cu diagrama Van Krevelen (Tissot si Weite, 1978)

kerogen, deci de tipul de materie prima poate sa formeze petrol sau gaze. Cele doua faze se diferentiaza functie de temperatura: prima faza corespunde inprincipal formarii hidrocarburilor lichide si este cunoscuta sub numele de "fereastra de petrol", iar a doua faza este caracterizata prin formarea de gaze umede (fig. 10)

Din punct de vedere al valorii refrectantei vitrinitului (R_0) catageneza se desfasoara in intervalul 0,5 - 2%.

Stadiul initial al catagenezei sau "fereastra de petrol" se caracterizeaza prin temperaturi care variaza de la 50 - 60°C la 120 - 150°C, obisnuite fiind cele in jur de 100°C.

In acest interval de temperatura kerogenul se transforma in hidrocarburi cu precadere din categoria C_{15} - C_{40} (fig.11).

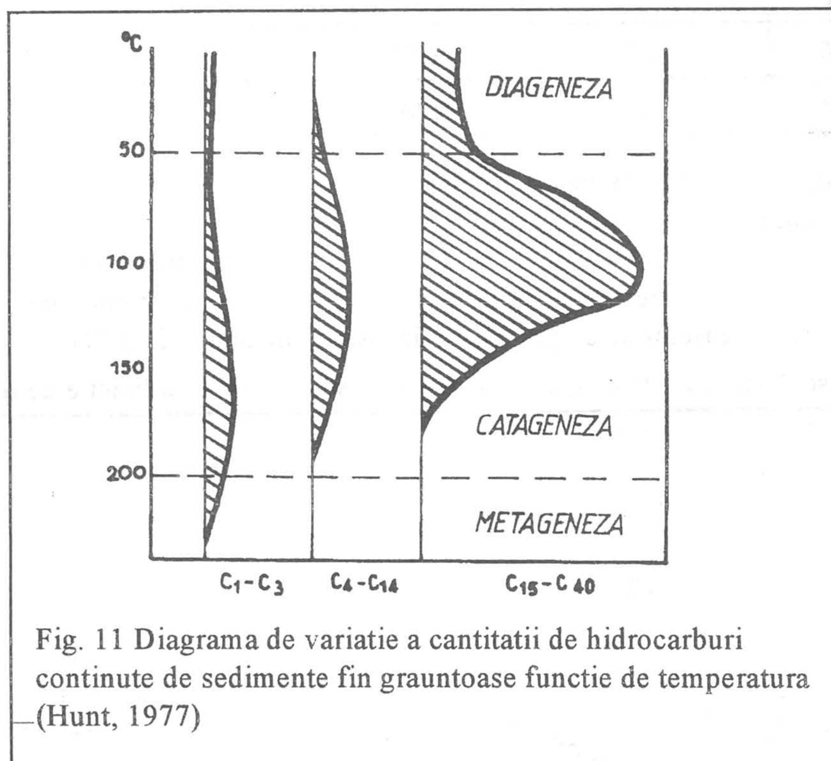


Fig. 11 Diagrama de variatie a cantitatii de hidrocarburi continute de sedimente fin grauntoase functie de temperatura (Hunt, 1977)

La un gradient geotermic mediu, temperaturile consemnate apar la adancimi de ingropare a sedimentelor de 1500 - 4000 m, astfel, in formatiuni tertiare paleotemperaturile maxime variaza de la 60 la 130°C. In aceste conditii de temperatura, isi modifica substantial compozitia, functie de tipul sau, iar aceste transformari pot fi observate prin analizarea rapoartelor O/C si H/C (fig. 10)

- raportul O/C scade rapid mai ales la kerogenul de tipul III si mai putin rapid la celelalte doua tipuri;
- raportul H/C scade spectaculos la kerogenul de tipul I si II si nesemnificativ la tipul III.

O analiza chimica a hidrocarburilor formate in catageneza, functie de intensitatea procesului ne arata ca, pe masura ce creste intensitatea acestuia, hidrocarburile care se formeaza prezinta greutati moleculare din ce in ce mai mici (fig. 13), creste continutul de n-parafine fata de izoparafine si hidrocarburi ciclice, creste raportul hidrocarburi aromatice / hidrocarburi ciclice saturate, dispare preponderenta unei anumite categorii de hidrocarburi - numar par sau impar de atomi de C - (fig. 12).

Rata de transformare a M.O. in procesele catagenetice nu este constanta si este de mentionat faptul ca ea prezinta cresteri exponentiale functie de cresterea temperaturii.

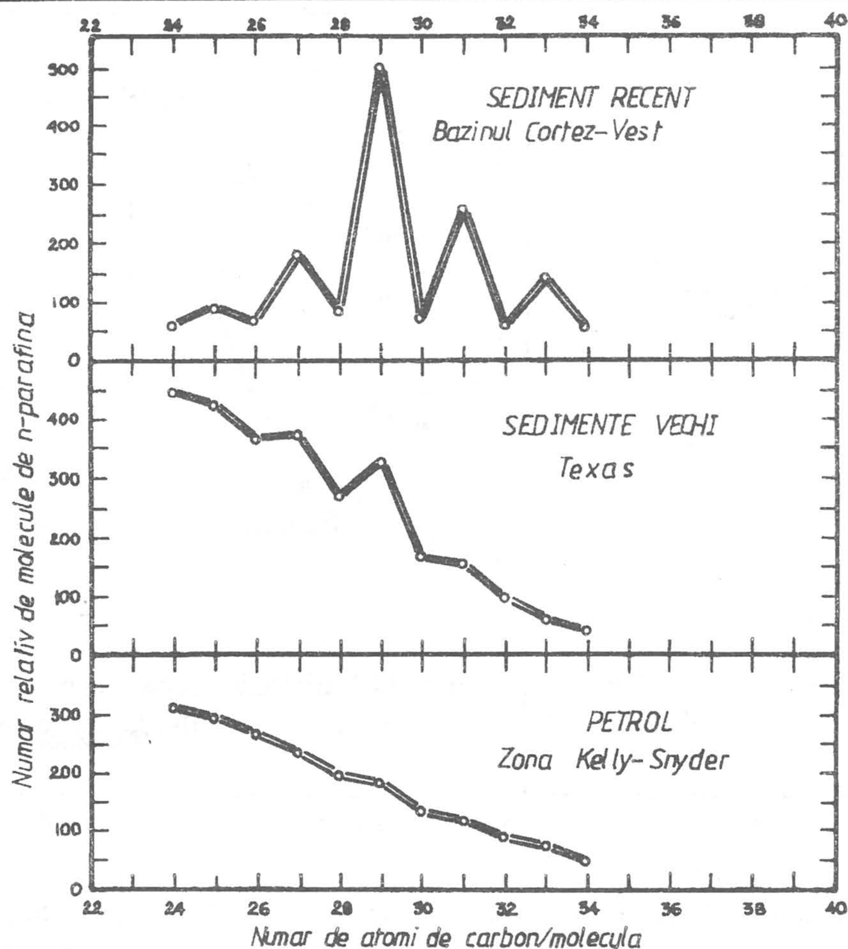


Fig. 12 Distributia n-parafinelor in sedimente recente, sedimente vechi si in petrol

R_0 (reflectanta vitrinitului), in intervalul de realizare a "ferestrei de petrol", variaza intre 0,5 si 1,2. Deci se urmareste relatia dintre reflectanta vitrinitului (R_0) si capacitatea de generare a petrolului (fereastra de petrol). Este evident faptul ca cea mai mare parte a hidrocarburilor lichide se formeaza in intervalul consemnat (Fig. 14).

Stadiul doi de catageneza se desfasoara la temperaturi ce depasesc 110- 120C, pana in jur de 200C si ii corespund din punct de vedere geologic valori ale reflectantei vitrinitului de pana la 2,0. Se formeaza cu precadere compusi gazosi usori, in final CH_4, iar produsul rezidual din kerogen se caracterizeaza prin legaturi C- C. Rapoartele H/C si O/C tind catre zero, compusul rezidual se va caracteriza printr- o insolubilitate avansata, iar hidrocarburile care se formeaza nu vor avea mai mult de 4 atomi de C.

In acest stadiu carbonul sub forma de CO_2 inlocuieste hidrocarburile, o parte insemnata din H_2S se formeaza pe contul sulfului din kerogen, iar N_2 este in legatura cu ciclurile benzenice care il contin. Aceste gaze formate in acest stadiu se dovedesc a avea un rol esential in a usura procesul de migrare al hidrocarburilor.

Procesele care au loc in catageneza sunt cu precadere anorganice.

Aceasta perioada este cea mai prolifica in ceea ce priveste formarea de petrol si gaze.

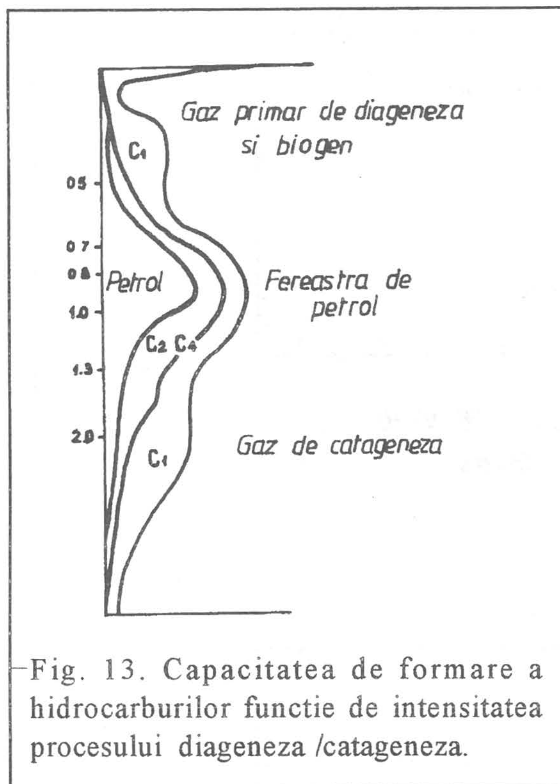


Fig. 13. Capacitatea de formare a hidrocarburilor functie de intensitatea procesului diageneza /catageneza.

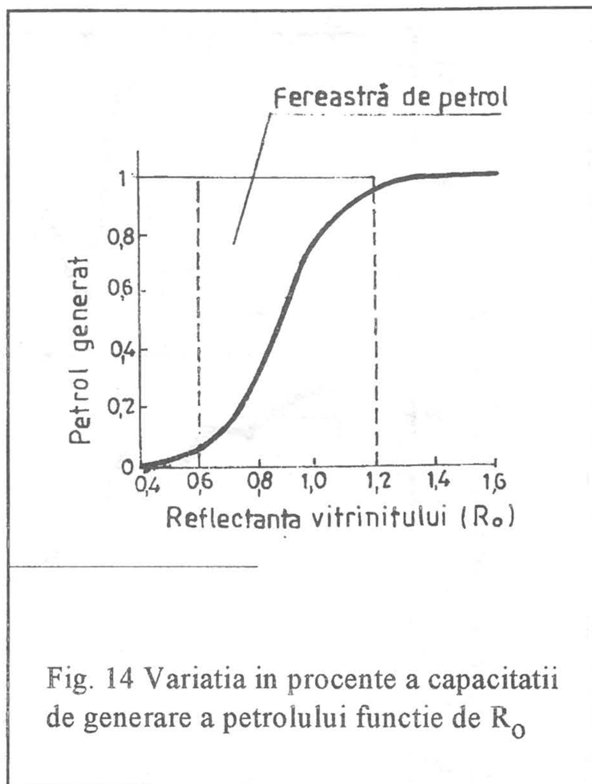


Fig. 14 Variatia in procente a capacitatii de generare a petrolului functie de R_O

Astfel se apreciaza ca in aceasta erioada, cand temperaturile variaza intre 50°C si 200°C se formeaza 82% din gaze, 91% din hidrocarburile lichide si 60% din produsii asfaltici.In cercetarea geochimica pentru petrol si gaze, consideram necesar sa aratam ca procesele care sunt considerate a avea loc in sensul formarii hidrocarburilor pot fi comparate cu procesele de formare a carbunilor, de diferite tipuri, dintr- o M.O. derivata din plante superioare. Aceasta M.O. a putut genera ceea ce noi am consemnat ca fiind kerogen de tipul III. Schematic, corelatiile dintre cele doua tipuri de procese sunt in tabelul 14.

Tabel 14. Principalii parametri ai transformarilor in hidrocarburi si carbuni

Stadiu	Ro%	LOM	Hidrocarburi	Carbuni	Volatile%
DIAGENEZA	0,3	2	Gaze biogene si	Turba	
		4	gaze timpurii	LIGNIT	
		6	(zona imatura)	C. sub-bituminosi	45
	0,5	7			
CATAGENEZA		8	Petrol (Fereastra de petrol)	Carbuni bituminosi: Cu volatile multe	40
		10			30
		12	Gaze umede (condensat)	volatile medii; volatile putine	20
	2	14		Semiantracit	10
METAGENEZA	2.5	16	Metan	Antracit	5
	4	18			
METAMORFISM		20		Meta antracit	

Ro = Reflectivitatea vitrinitului

LOM = Nivelul metamorfismului organic

3. 2. CANTITATEA DE KEROGEN IN SEDIMENTE

Kerogenul, in general reprezinta 95% din greutatea M.O. din sedimentele recente. Aceasta proportie scade progresiv cu adancimea de ingropare a sedimentelor ca urmare a formarii de compusi solubili si/sau volatili, in special hidrocarburi. Amploarea acestui fenomen depinde de natura si originea M.O. (10- 80% din M.O. initiala, dupa caz).

Analizand din acest punct de vedere situatia, este posibil sa se estimeze proportia medie de kerogen din totalul M.O. sedimentare.

Continutul de kerogen in sedimente (greutate) este estimat pornindu- se de la continutul de C organic. Aceasta metoda tine cont de faptul ca M.O. din sedimente se gaseste in diferite stadii de transformare, in concordanta cu tipul de sediment recent sau mai vechi.

Astfel, sedimentele care au o evolutie mai slaba, cu kerogen in jur de 60- 70%, pentru a obtine cantitatea de kerogen este necesar sa se multiplice continutul de C organic cu 1,5 - 1,6. In timpul evolutiei M.O. cu ingroparea sedimentelor, se poate ajunge la o crestere a continutului de C organic in kerogen si poate depasi 90% la sedimentele foarte evoluate (vechi).

Pentru toate sedimentele, continutul de C organic este utilizat in estimarea cantitatii de kerogen si de obicei se foloseste un coeficient de multiplicare de 1,2 - 1,3.

Distributia carbonului in scoarta pamantului este recent estimata. Coreland numeroasele date ale diferitilor cercetatori se merge pe ideea ca masa totala a C organic continut de sedimente este de $1,2*10^{16}$ t. Studii mai vechi dau cifre de la 10^{15} la $3,5*10^{16}$ t.

Calculele lui Hunt se bazeaza pe evaluarile cele mai recente cu privire la masa totala de sedimente din bazinele oceanice care constituie 8% din masa totala de sedimente. Datele sintetice sunt in tabelul 15.

Tabelul 15. Carbonul in scoarta terestra (Hunt, 1977)

Forma de carbon	Cantitate (t)
Kerogen ----------------------------	$1*10^{16}$
Carbonati	
- in roci sedimentare ---------------	$6*10^{16}$
- in roci nesedimentare -------------	$1*10^{16}$
- dizolvati in oceane ---------------	$5*10^{13}$
Carbon elementar (in roci magmatice si metamorfice) ------------------------	$1*10^{16}$
Dizolvat in oceane (CO_2, organic) -----	$1*10^{12}$
Atmosfera CO_2 ----------------------	$1*10^{12}$
Biomasa ---------------------------	$0,3 - 3*10^{12}$

10 - 15% din totalul de carbon (organic sau anorganic) se gaseste in scoarta, din care 50 - 60% sub forma de carbonati in roci sedimentare, 25 - 30% carbonati in roci nesedimentare si numai restul reprezentat de C elementar in roci magmatice sau metamorfice. Cantitatea de C continuta in biomaa, ca CO_2 atmosferic sau dizolvat in mari si oceane este de mai mica amploare.

In fig. 15, cantitatea totala de kerogen poate fi discutata in relatie cu diferitele forme de combustibili fosili. S- au estimat cantitatile de gaze, petrol si asfalturi care s-au format pe contul kerogenului dispersat in sedimente, a carbunilor si a sisturilor petrolifere. Bineanteles ca erorile de calcul pot fi insemnate, dar datele estimate sunt deosebit de importante in

abordarea proiectelor de cercetare si explorare de viitor. Astfel se considera pentru gaze cantitati de $2*10^{11}$ t, pentru petrol $4*10^{11}$ t, iar pentru asfalturi $3*10^{11}$ t.

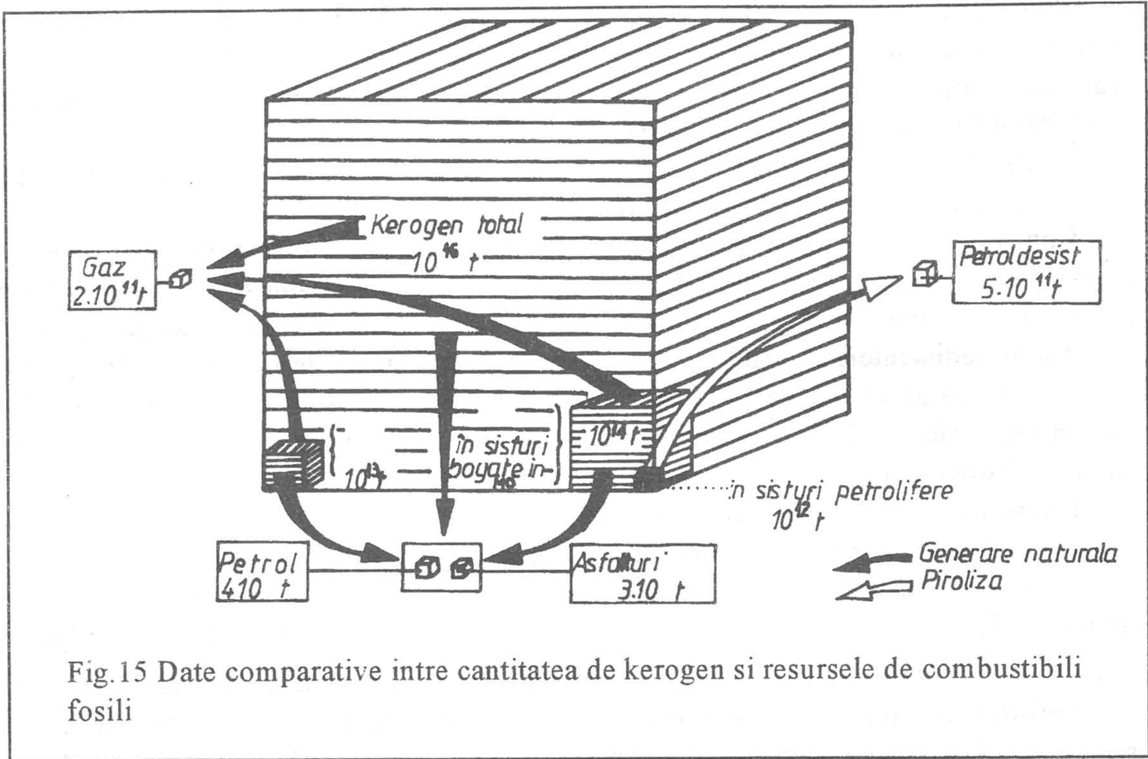


Fig.15 Date comparative intre cantitatea de kerogen si resursele de combustibili fosili

De exemplu aprecierea de $3*10^{11}$ t asfalturi in total, au la baza date cantitative provenite din trei zone majore in asfalturi din lume in care s-au estimat cantitati de $1,5*10^{11}$ t; acestea sunt: Orinoco (Venezuela), Athabasca (Canada) si Melekess (fosta U.R.S.S.).

Hunt estimeaza cantitatea de petrol (hidrocarburi lichide) diseminata in sedimente ca fiind de $2*10^{14}$ t. Se considera ca petrolul existent in situ, in zacaminte exploatabile ar fi de pana la 10^{12} t (daca se tine cont de faptul ca aceste resurse ar trebui sa fie multiplicate cu un coeficient de 2,5 si tinand cont ca rata medie de recuperare este de 40%). De asemenea, se considera ca producerea de asfalturi pe contul hidrocarburilor lichide (petrol) diseminate in campurile exploatabile este de 1%.

Acelasi calcul se face si in ceea ce priveste transformarea kerogenului in petrol ca fiind de 2%. Aceasta rata de transformare este medie, fiind posibile si rate mai ridicate.

Cantitatea de carbune indicata este de 10^{13} t in conformitate cu Congresul Mondial pentru Carbuni din 1965, completata cu date mai recente. Sunt estimari de 7 - $17*10^{12}$ t sau de $0,5*10^{12}$ t.

Estimarile pentru sisturi petrolifere sunt si ele destul de incerte. Dintre datele vehiculate in literatura, doua credem ca sunt interesante. Astfel, sunt considerate sisturi petrolifere, acele sisturi care contin 5% C organic, in acest caz ar reprezenta 10^{15} t. Aceasta cantitate este considerata mult prea mare. Tinandu- se cont de experimentarile facute de Institutul Francez de petrol si in conformitate cu datele lui Vasoievici si altii, se considera a fi $2*10^{14}$ t si include sisturile care contin 3 - 10% C organic. Nesterov si altii considera valoarea indicata pana la 10^{13} t - sisturile care contin peste 3% C organic. Se considera 10^{14} t fiind valoarea cea mai corect calculata. Cealalta valoare a fost obtinuta prin multiplicarea cu doi a cantitatii de petrol obtinuta prin piroliza petrolului actual inventariat in diferitele bazine si mergand pe ideea ca 50% este rata medie de transformare a kerogenului din sisturile petrolifere. Aceasta estimare este de $0,5*10^{12}$ t si s-a considerat 10^{12} t kerogen in aceste sisturi.

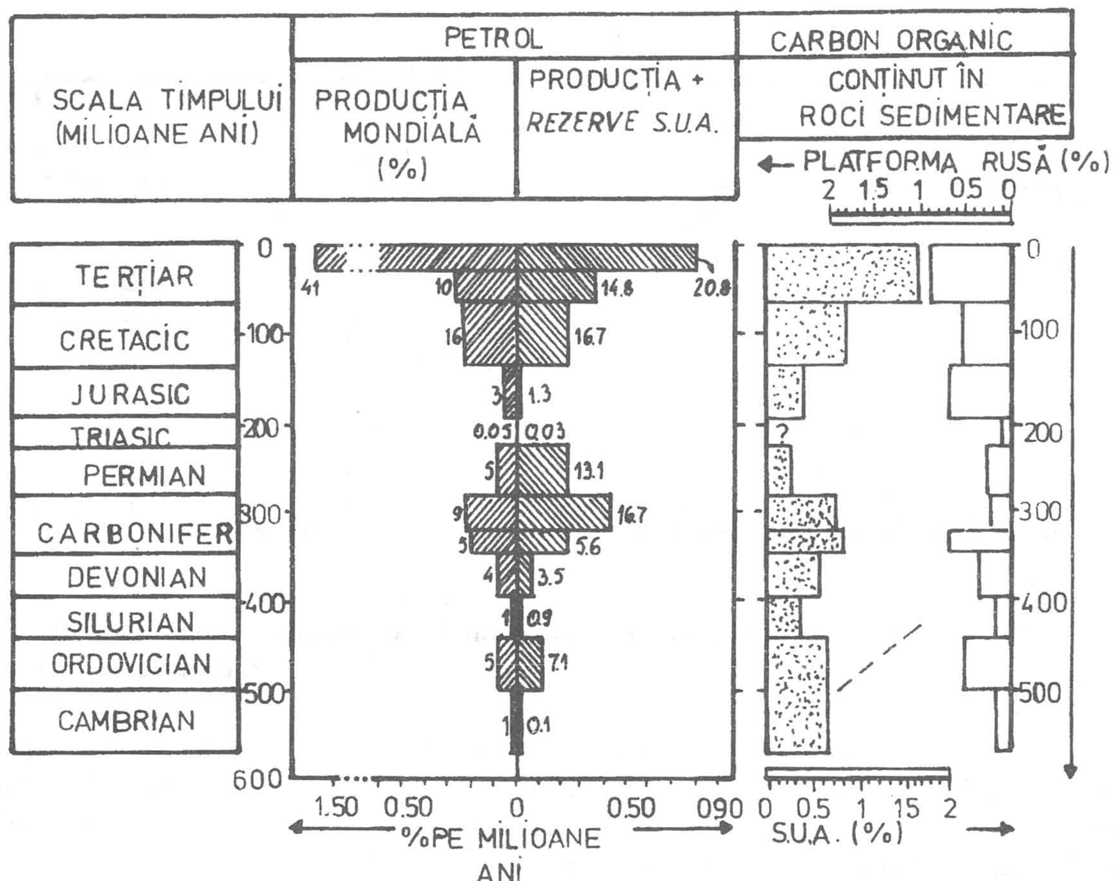


Fig. 16. Distributia geologica a petrolului si C organic (Debyser J. si Deroo, 1969)

Distributia C organic in sedimente este diferita si depinde substantial de varsta formatiunilor. Astfel, s- au facut numeroase statistici din acest punct de vedere.

In fig. 16 este urmarita relatia cantitativa intre C organic si varsta formatiunilor in U.S.A. si Platforma Rusa. Se observa doua minime ce corespund la ambele cazuri discutate si anume formatiunilor de varsta silurian si triasic.

Alte statistici, care analizeaza relatia intre prezenta acumularilor de petrol si varsta acumularilor geologice dovedesc ca mai mult de 90% din zacamintele de petrol sunt loca- lizate numai in 6 intervale stratigrafice, dupa cum urmeaza.

Silurian	- 9%
Devonian	- 8%
Permian	- 8%
Jurasic	- 25%
Cretacic	- 29%
Oligocen	
Miocen	- 12%

Este de mentionat faptul ca distributia C organic este influentata in mod evident de mediul de sedimentare, continental sau oceanic, in acelasi mediu, de tipul de sediment, nisipuri, argile, etc. Tabelul 16 vine in sprijinul celor afirmate.

Tabelul 16. Carbonul organic in sedimente (Hunt).

Tipul de sediment	Valori medii (%) greutate	Cantitate (t)
Continental si self		
argile + sisturi ------------	0,99	0,82
carbonatite -----------------	0,33	0,08
nisipuri --------------------	0,28	0,09
Oceanic		
argile + sisturi ------------	0,22	0,07
carbonatite -----------------	0,28	0,10
silicioase ------------------	0,26	0,04

Din acest tabel este evident ca in sedimentele continentale si de self distributia C organic este foarte diferita cele mai bogate fiind argilele si sisturile, iar cele mai sarace nisipurile.

Diferentele pentru sedimentele oceanice nu sunt la fel de spectaculoase, si repartitia diferita fata de ale continentelor. Ne asteptam la acest fapt, activitatea vitala in mari si oceane fiind in legatura cu microorganisme cu baza de C si Si. Din tabel putem sa apreciem si faptul ca 95% din kerogen este in legatura cu sedimente cu C organic.

Studiile pe probele colectate din sedimente cu C organic in cantitate apreciabila au dovedit faptul ca granulatia acestora joaca un rol esential in acest sens. Astfel, Hunt a urmarit modul de repartitie a kerogenului in sedimente de diferite granulatii colectate din Viking

Tabelul 17. Relatia M.O. - granulatie a sedimentului.

Granulatie	M.O. % greutate
Marna	1,79
Argila 2 - 4 m	2,08
Argila sub 2 m	6,50

Shale (Alberta) - tabelul 17.

In cele discutate in acest capitol am abordat, de aceasta data, in special problemele privind M.O. din sedimente, de alta natura decat cele de chimism. Este evident faptul ca rezultatul final - petrolul si gazele - reprezinta, de fapt, un produs care a luat nastere in urma insumarii actiunilor concertate privind chimismul M.O., tipul de sedimentare al acesteia, mediul in care are loc procesul, varsta formatiunilor, gradientul geotermic si nu numai.

4. EVOLUTIA MATERIEI ORGANICE DIN SEDIMENTE

M.O. din sedimente sufera numeroase si foarte variate procese de transformare, pe masura ce se realizeaza ingroparea sedimentului si ajungerea sa la adancimi din ce in ce mai mari. Transformarile M.O. fac sesizabile comportamente foarte diferite ale acesteia in cadrul testelor de caracterizare a acesteia in fractionarea cu diversi solventi.

Urmarindu- se a se caracteriza M.O. din acest punct de vedere si a se stabili relatia dintre comportarea sa la testul cu solventi si evolutia acesteia functie de adancimea de ingropare a sedimentului in care este localizata, este credem semnificativa diagrama din fig. 17.

Astfel, M.O. din sedimentele recente, soluri, turbanu este foarte solubila in solventi organici, ea continand in proportie redusa hidrocarburi. Aceasta M.O. este insa partial solubila in alcalii (acizi humici si acizi fulvici) si in acizi (fractiile hidrolizabile). De asemenea, pot sa apara si fractii volatile, ca rezultat al degradarii fizico-chimice si/sau biochimice a M.O. Astfel se poate forma metan biogenic (gaz de mlastina) si hidrogen sulfurat.

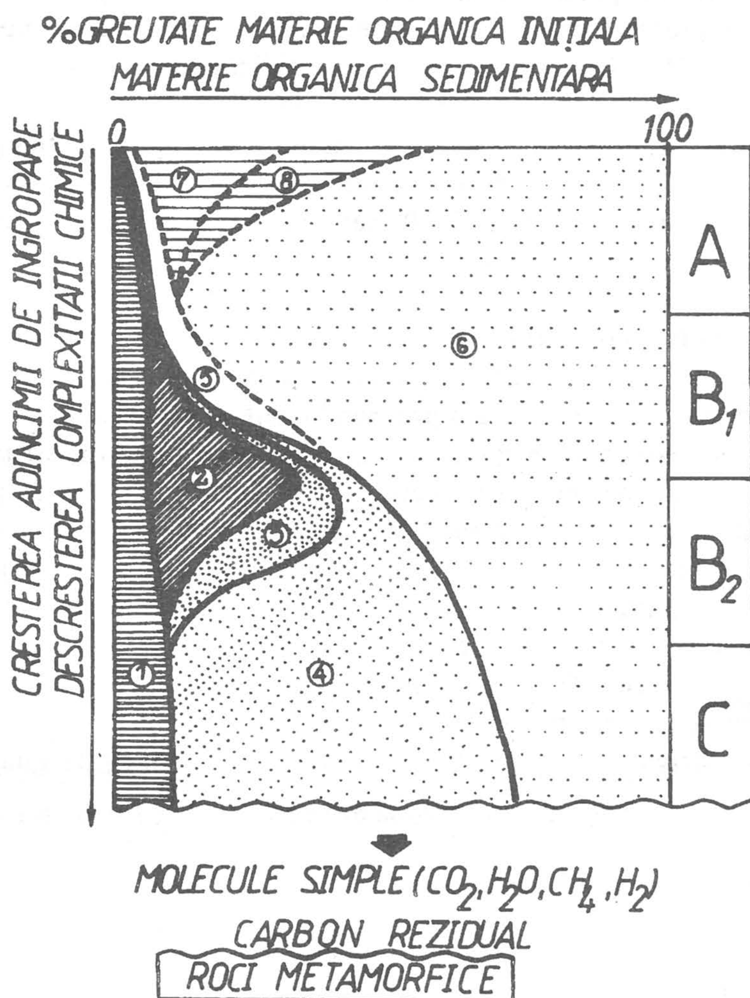


Fig. 17 Evolutia fractionarii M.O. sedimentare cu adancimea de ingropare a sedimentelor.

1 - $CO_2 + H_2$. 2 - petrol. 3 - gaze umede. 4 - Metan. 5 - rasini + asfaltene. 6 - kerogen. (M.O. insolubila in solventi). 7 - M.O. solubila in alcalii. 8 - M.O. solubila in acizi.Limitele dintre fractiile 5, 6, 7 nu sunt foarte ferme putand sa prezinte unele suprapuneri.

Inceputul de ingropare al sedimentelor este marcat de urmatoarele fenomene:

- disparitia fractiilor solubile in alcalii si acizi;
- formarea de CO_2 si H_2O;
- o crestere usoara a fractiei solubile in solventi organici, reprezentati prin rasini si asfalturi si o mica proportie de hidrocarburi;
- o scadere a fractiilor organice cu oxigen. Acest prim stadiu, zona A, se pare ca este prezenta pana la maximum 1000 m adancime.

Zona B se caracterizeaza prin doua subzone B_1 si B_2, functie de preponderenta hidrocarburilor lichide sau gazoase.

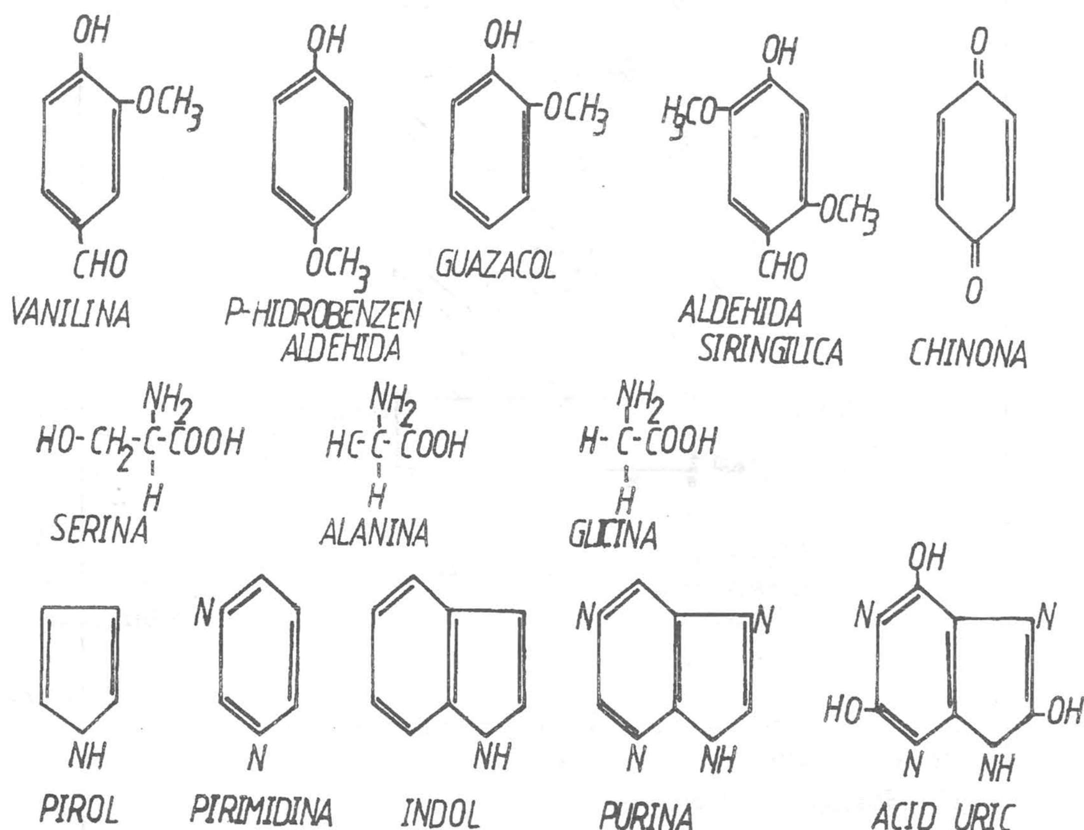
In zona B_1, la tranzitia cu A, se observa cea mai mare dezvoltare a kerogenului, fractia insolubila in solventi organici. Pe masura ce trecem la zona B_2, cantitatea de kerogen se micsoreaza, pe contul acestora formandu-se hidrocarburile lichide - petrolul - maximum de dezvoltare si gazele umede.

Pe masura ce se produce o ingropare din ce in ce mai mare a sedimentelor, scad pana la disparitie hidrocarburile lichide - petrolul, iar gazele umede cedeaza locul metanului. Acestea coexista pentru inceput cu o cantitate destul de mare de kerogen - zona C, pentru ca, pe masura ce are loc procesul de ingropare sa se ajunga la formare de compusi cu molecule simple - CO_2, H_2O, CH_4, H_2, care coexista cu un reziduu carbunos care va duce la formare de grafit.

Consideram necesar sa dam o serie de date in ceea ce privesc compusii mentionati mai sus si anume - acizii humici si acizii fulvici. Acesti compusi sunt compusi cu greutate moleculara mare, variand intre 1000 si 50000. Raportul C:O:H:N este in medie 55:35:5:5, cu fluctuatii in jurul acestor valori.

Sunt componenti principali ai solurilor, ai sedimentelor recente si sunt prezenti in cantitate mare in primele stadii de transformare a M.O. in turba si in carbuni cu grad de incarbonizare redus. Pe masura ce procesul de incarbonizare progreseaza, acizii humici trec in humine. Acesti compusi se caracterizeaza prin solubilitate in alcalii diluate. In timp ce acizii humici reprecipita in mediu acid, acizii fulvici nu mai reprecipita in acest mediu. Diferenta intre acizii humici si humine consta in faptul ca huminele pot fi considerate acizi humici fixati de catre substanta minerala. diferentele de compozitie chimica si structura intre acestea sunt neesentiale. Diferentierea acestora se face insa simplu analitic prin extractie in alcalii. Acizii humici se solubilizeaza in timp ce huminele nu. Primii coloreza in brun extractul cu NaOH 0,3 N, iar huminele il lasa incolor. Pe aceasta determinare se bazeaza si separarea cea mai simpla a carbunilor bruni de huila. In huile acizii humici au trecut integral in humine. Acizii humici si huminele sunt produsi de condensare pornind de la:

- fenoli si derivatii lor (vanilina, p- hidrobenzen, aldehide guajacol, aldehida siringilica);
- chinona;
- zaharuri;
- compusi cu azot:
  - aminoacizi - serina, taurina, acid cisteinic, glicina, alanina, etc.
  - heterociclii - pirimidina, pirol si derivatii lui, indol, purina, acid uric.



Acizii humici pot avea un caracter mai pregnant aromatic sau mai alifatic ceea ce le confera o serie de modificari ale proprietatilor. Solutiile de acizi humici au un caracter pregnant coloidal, macromoleculele prezentand lungimi de 20000 - 30000 si diametrul de 200 - 1000. Acizii humici pot fi fractionati functie de solubilitatea lor in alcool, dar aceasta fractionare are un caracter arbitrar. Este separata o grupa mai deosebita de acizi fulvici, care se pare ca prezinta un caracter mai alifatic fata de acizii humici propriu-zisi. Acizii fulvici sunt definiti ca fiind fractia care se dizolva in alcalii diluate ca si acizii humici, dar care nu mai reprecipita in mediu acid, spre deosebire de acestia. Acizii fulvici prezinta si o solubilitate mai mare in apa fata de acizii humici, caracteristica ce se datoreaza caracterului lor mai alifatic. Diferentele sunt evidente in ceea ce priveste compozitia chimica elementara. Astfel C:O:H:N este de 61:31:3,7:47 pentru acizii humici si 46:48:3,5:2,5 pentru acizii fulvici din aceeasi proba.

In sedimentele recente, proportia de acizi humici si fulvici este asemanatoare, cei humic poate putin mai raspanditi, iar cu adancimea continuturile scad evident, cei humici ramanad insa la valori de continut superioare fata de cei fulvici - fig. 18. Locul lor este luat de humine si kerogen pe masura ce sedimentul se afunda.

Toti ceilalti compuși organici

FA HA K sau H

Adincime (m)

0,1
1
10
100

0 20 40 60 80 100

% din totalul MO

FA= Acizi fulvici
HA=Acizi humici
H=Humin
K=Kerogen

Fig. 18 Evolutia constituentilor organici in sedimentele recente (Browen si altii, 1972). FA - Acizi fulvici, HA - Acizi humici, H = Humine, K = Kerogen.

4. 1. TIMPUL SI TEMPERATURA PRINCIPALI FACTORI IN MATURIZAREA MATERIEI ORGANICE.

Transformarile suferite de materia organica datorate cresterii de presiune si in special de temperatura pot fi redate concomitent prin graficul in care pe axa y este trecuta adancimea de ingropare a sedimentului si pe axa x cantitatea de hidrocarburi formate, generate - gradientul geotermic fiind mediu - fig.19.

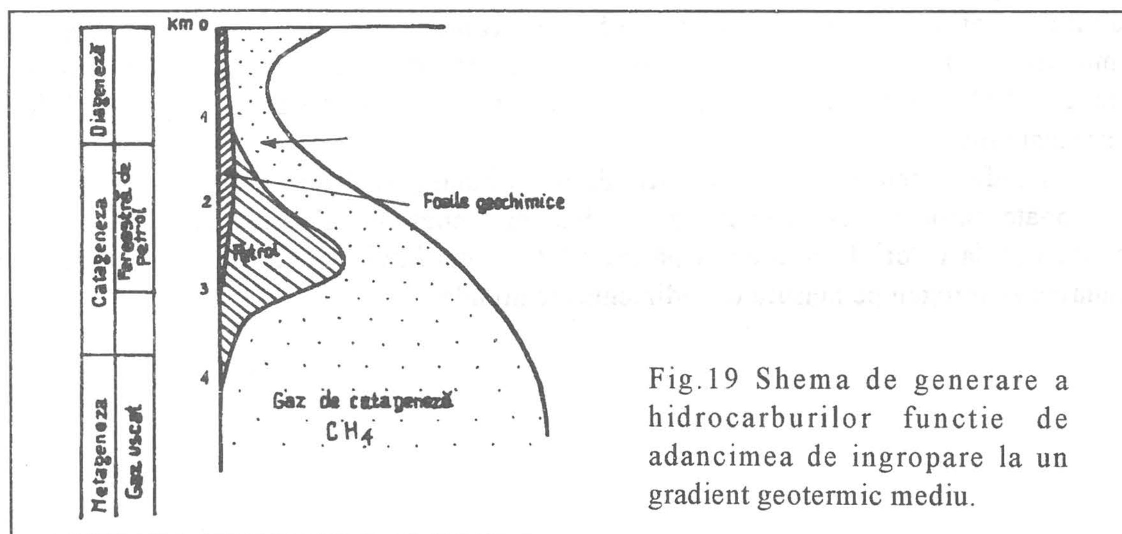


Fig.19 Shema de generare a hidrocarburilor functie de adancimea de ingropare la un gradient geotermic mediu.

Din diagrama se observa urmatoarele:

- la o adancime de ingropare mica, M.O. este imatura, reflectanta vitrinitului este redusa, sub 0,6. In aceasta zona se formeaza CO_2, H_2O, hidrocarburi timpurii inclusiv CH_4 si este prezenta in proportie redusa gazolina naturala (adancime sub 1000 m).

- cu cresterea adancimii de ingropare, ne aflam in domeniul de formare a petrolului, pentru inceput apar compusi polari din categoria naftenelor si a parafinelor, reflectanta vitrinitului este de 1-1,3, temperatura corespunzatoare este de pana la 150°C adancimea cam 3000 m. Dupa aceasta zona a petrolului urmeaza zona gazelor umede, iar reflectanta vitrinitului ajunge pana la 2%;

- urmatoarea zona este aceea a gazelor uscate preponderent fiind CH_4. Reflectanta vitrinitului obisnuit este peste 2, dar poate fi mai mica pentru kerogenul de tipul III. Se distrug structurile benzenice, temperatura depaseste 150°C si pot apare H_2S si N_2. Aceste transformari depind foarte mult de compozitia kerogenului. Tipul III de kerogen genereaza hidrocarburi la temperaturi mai ridicate ca tipul II de kerogen. In aceste conditii "fereastra de petrol" se interpreteaza in concordanta cu tipul de kerogen, mai ales cand kerogenul de tipul III este preponderent.

Cand reflectanta vitrinitului depasesete valoarea 2 suntem in stadiul metagenetic care se caracterizeaza prin prezenta exclusiva a CH_4 si a unui reziduu constituit din straturi benzenice dehidrogenate. CH_4 ramane stabil pana la temperaturi de 550°C, iar apa este permanent prezenta. La adancimi de 9000 m functie de gradientul geotermic 5 - 40% din CH_4 este distrus.

In cazul rocilor sursa carbonatice, apare N_2 predominant, la o reflectanta a vitrinitului de 3,2 (5000 m adancime).

Unii autori, folosesc pentru aceasta zona de aparitie a gazelor uscate termenul de "fereastra de gaze" careia ii sunt specifice valori ale reflectantei vitrinitului ce variaza intre 1,2 si 3,2.

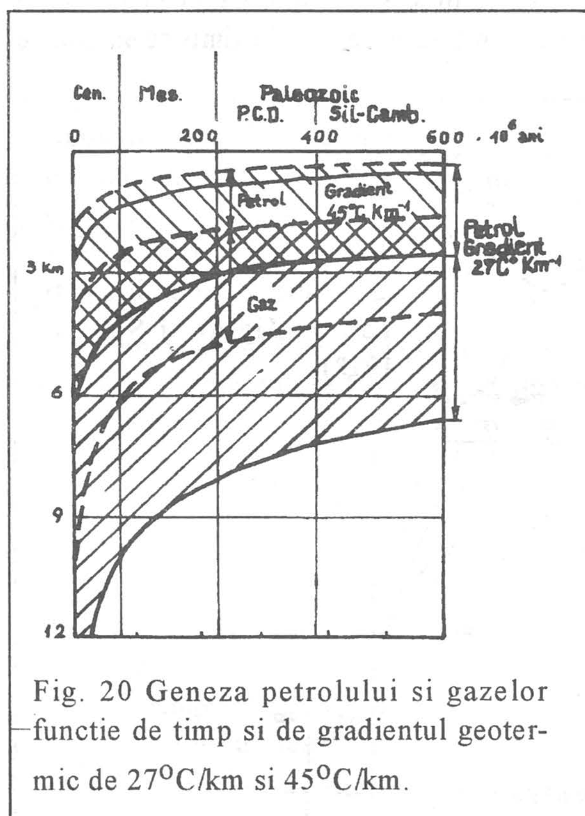


Fig. 20 Geneza petrolului si gazelor functie de timp si de gradientul geotermic de 27°C/km si 45°C/km.

Hunt (1977) considera aceasta schema statistica valabila pentru zacamintele considerate a fi in loc, carora le atribuie ca inteval de temperatura 50 - 200°C, iar ca productivitate pentru domeniul catagenetic 82% din gaze, 91% din petrol si 60% din asfalturi.

Factorul temperatura se dovedeste a fi esential in procesul de transformare a M.O. Aceasta temperatura care face posibila transformarea M.O. in hidrocarburi apare ca urmare fireasca a fenomenelor de ingropare a sedimentelor. Este firesc sa mentionam faptul ca atingerea unei anumite temperaturi nu este o constanta pentru o anumita adancime de ingropare a sedimentelor ci este functie de zona, functie de gradientul geotermic specific regiunii in discutie. Astfel se pot atinge valorile optime de transformare a M.O. la adancimi de ingropare diferite ale sedimentelor. Semnificativa este diagrama din fig.20, in care se observa intervalele de

adancime de ingropare diferite la care se obtin aceleasi fenomene - aparitia de petrol si gaze - la gradiente geotermice de 27°C/km si 45°C/km.

Diagrama din fig. 20 utilizeaza ca parametru de lucru foarte important si factorul timp. Timpul, in procesele de generare a hidrocarburilor joaca un rol esential. Toate procesele de acumulare a sedimentelor, a M.O., de transformare a acesteia, se realizeaza prin trecerea "timpului geologic".

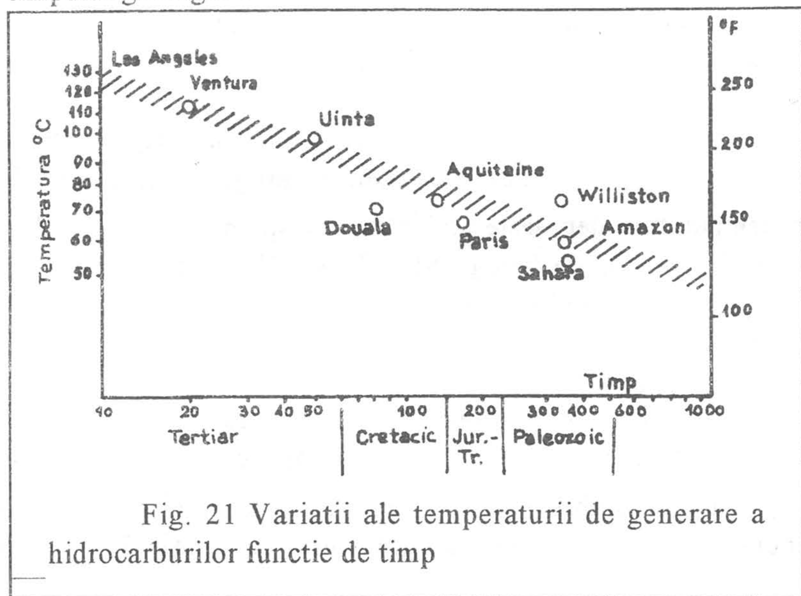


Fig. 21 Variatii ale temperaturii de generare a hidrocarburilor functie de timp

Studiile de laborator in corelatie cu studierea diferitelor bazine de sedimentare purtatoare de acumulari de petrol si gaze a facut posibila aproximarea temperaturii "critice" de formare a acestor produse - fig. 21. Astfel:

- 50 - 60°C - pentru silurian/devonian in Sahara;
- 60 - 70°C - pentru toarcianul din bazinul Parisului;
- 100°C - pentru eocenul din bazinul Utah;
- 115°C - pentru mio- pliocenul din Los Angeles si bazinul Ventura.

Bineanteles ca timpul ca factor esential in geneza hidrocarburilor actioneaza cu rezultate diferite functie de tipul de bazin de sedimentare. Astfel, se poate ajunge la rezultate comparabile in timpi diferiti, cum este cazul bazinelor cu procese de subsidenta foarte active in care hidocarburilor sa se formeze le sunt necesare milioane de ani, in timp ce in zonele de

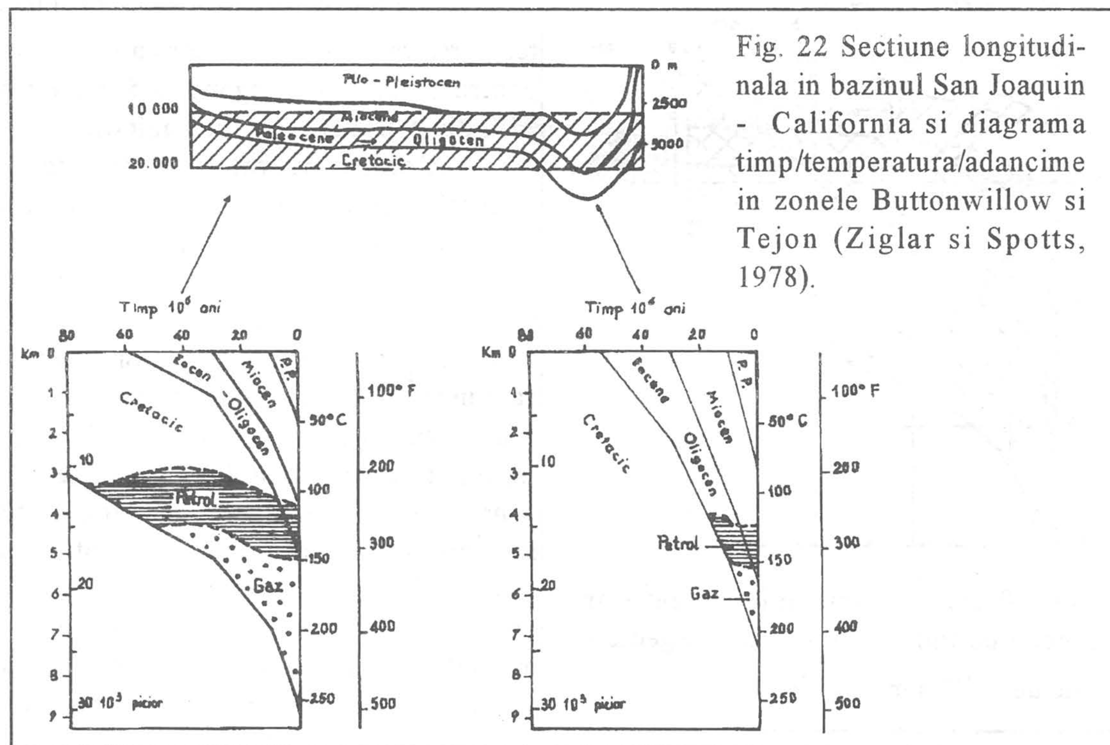


Fig. 22 Sectiune longitudinala in bazinul San Joaquin - California si diagrama timp/temperatura/adancime in zonele Buttonwillow si Tejon (Ziglar si Spotts, 1978).

platforma ele apar in sute de milioane de ani.

Este interesant sa urmarim pozitia “ferestrei de petrol” in bazinul San Joaquin din California, bazin a carei evolutie a fost diferita in diferitele sale sectoare - fig. 22.

Diferentele de evolutie sunt evidente pentru sectoarele nord- vest si sud- est. Astfel, in sectorul nord- vestic in care subsidenta a fost relativ slaba, geneza hidrocarburilor apare in timp mai scurt de 5 milioane de ani, iar “fereastra de petrol” se intinde numai in formatiunile premiocene. In zona sud- estica in care subsidenta este mai activa, formatiunile miocente ajung la adancimi la care la 5 - 6 milioane de ani dau nastere la produse de “coacere” a M.O. Astfel, zona de sud a bazinului se va caracteriza printr- o insaracire in petrol. Situatia se discuta in aelasi sens si in ceea ce priveste prezenta gazelor, cu amendamentul ca problemele care apar sunt si mai complicate.

Istoria termica a formatinilor poate fi reconsiderata in special prin analiza reflectantei vitrinitului in bazinul analizat sau in zonele apropiate. Lopatin (1971) si Waples (1980) recomanda relatia timp/temperatura ca reprezentand un index de maturitate a materiei organice - fig. 23.

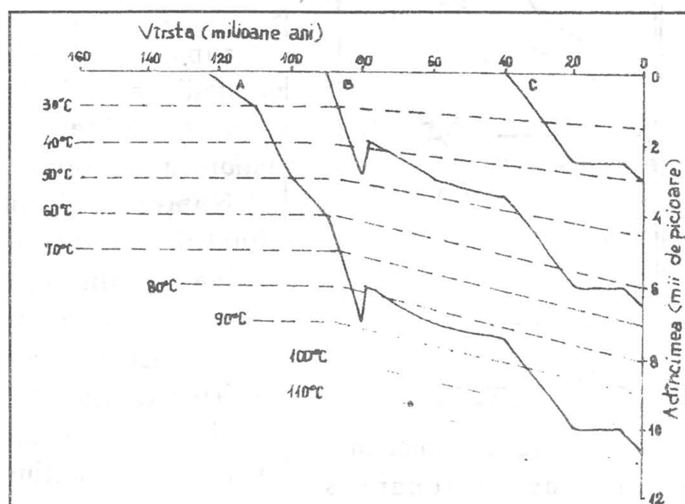


Fig. 23 Diagrama lui Lopatin timp/ temperatura/ adancime de ingropare pentru trei orizonturi A, B, C (125, 90, 40 milioane de ani) (1 picior = 0,3 m).

Lopatin considera ca efectele adancimii de ingropare nu sunt de intensitate constanta pe tot parcursul proceselor. Astfel, rocile vechi, in diagrama din fig. 23, reprezentate de linia de 125 milioane de ani (adancime mare de ingropare) se dovedesc ca pe primii 85 milioane de ani ating paleotemperaturile de 100-110^{o}C. Coacerea acestora deci se rea- lizeaza in special in acest interval de timp, in timpul care depaseste aceasta valoare procesele nu mai au aceeasi intensitate.

In aprecierea maturizarii termice a M.O. s- a impus ideea de a se gasi o relatie intre timp si variatiile de temperatura corespunzatoare. Astfel era important a se stabili timpul necesar pentru ca temperatura sa varieze cu 15C. Pe aceasta baza s- a creat o scara a nivelului de metamorfism “organic” cunoscuta ca LOM (Level of organic metamorphism). In fig. 24 este consemnata relatia intre LOM si studiile de evolutie termica a M.O. cu consemnarea hidrocarburilor generate de kerogen, cantitatea in care sunt produse de diferitele tipuri de kerogen si relatia cu R_0 - reflectivitatea vitrinitului.

In schema lui Lopatin si a altor autori intervalele de timp luate ca repere nu sunt de 15^{o}C ci de 10^{o}C important dupa cum am mai aratat fiind indexul timp/temperatura TTI.

$$TTI = \sum_{i=1}^{n} (t_i)(T_i)$$

In aceasta formula t_i = intervall de timp, in milioane de ani in care roca se uzeaza in intervalul de temperatura; T_i = factorul de temperatura pentru acest interval de temperatura. Valoarea lui T (dat de relatia T_{i+1}/T_i) determina importanta relativa a timpului si temperaturii in procesele de generare a petrolului. Simpatizant vechi al aproximarilor chimice, Lopatin pentru T = 2 considera ca generarea de hidrocarburi se dubleaza pentru fiecare 10^{o}C.

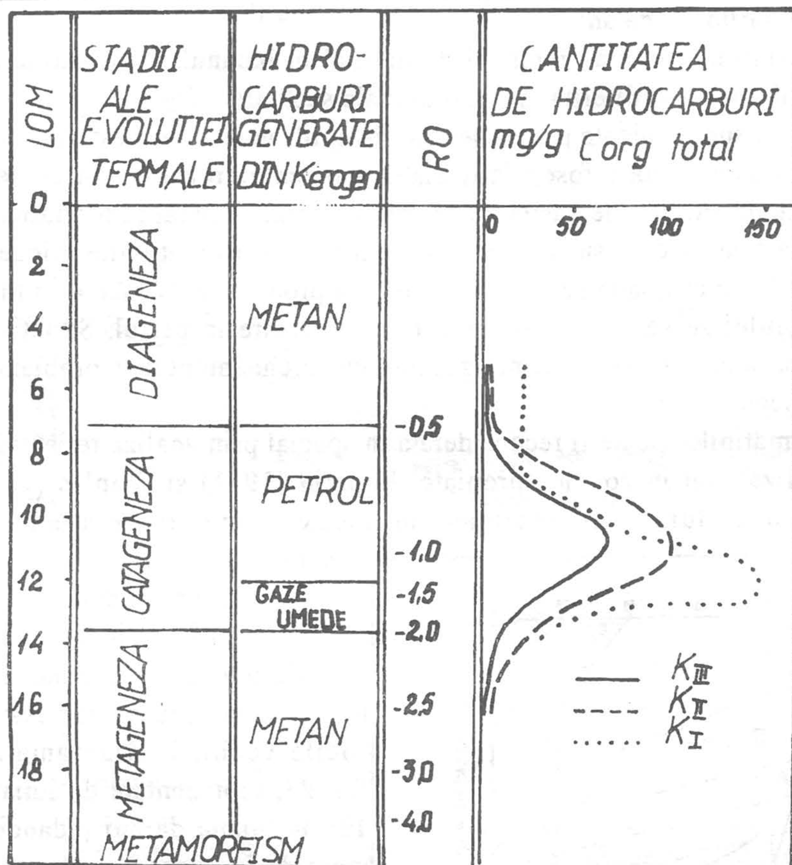


Fig. 24 Relatia intre LOM si studiile de evolutie termica a M.O.

Apeland la un numar mare de aproximari, pentru intervalul de 100 - 110°C, T este considerat ca fiind egal cu 1. Pentru intervalul de 80 - 90°C, T = 1/4, iar pentru 120- 130°C, T = 4. Acest model se pare ca a dat rezultate spectaculoase in aprecierea rezultatelor timpului, temperaturii si a adancimi de ingropare a sedimentelor in evaluarea proceselor de generare a hidrocarburilor.

Numeroase sunt situatiile din diferite bazine petrolifere, in care diferentele care se semnaleaza in ceea ce priveste modul de aparitie al hidrocarburilor in formatiuni de aceeasi varsta se justifica prin conditiile neasemanatoare in ceea ce priveste gradientul geotermic local. Este semnificativa situatia din bazinul Illizi - Algeria care prezinta variatii insemnate in zonele de SV, E si NE cu gradiente geotermice de respectiv 40°C/km, 35°C/km si 30°C/km - fig. 25.

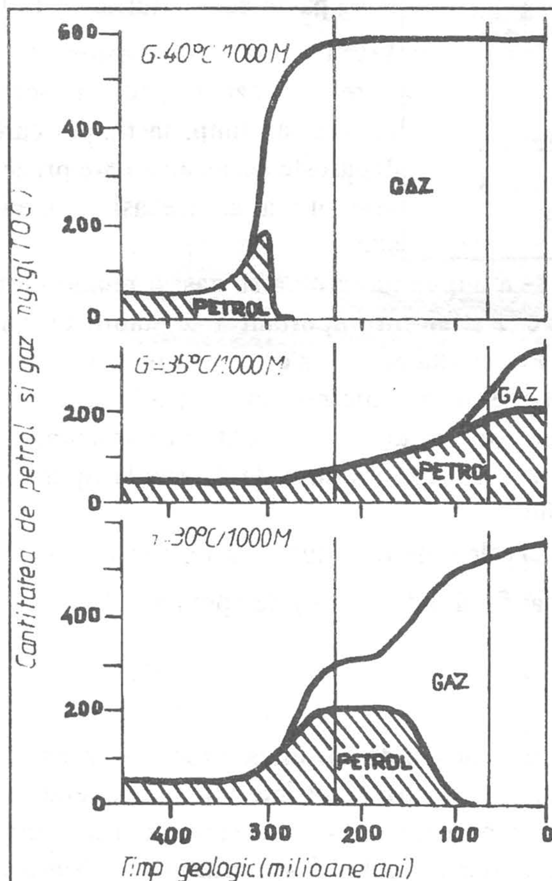


Fig. 25 Adancimea de ingropare si generare de hidrocarburi a rocilor paleozoice din trei sectoare ale bazinului Illizi - Algeria (Tissot).

4.2. RELATII PETROL (CRUDE OIL) - CONDITII DE MEDIU DE DEPUNERE

Conditiile de mediu de depunere este necesar sa le privim din punct de vedere sedimentologic, dar si din punct de vedere al factorilor ce determina potentialul de oxidoreducere in care se desfasoara acumularea de materie organica ce reprezinta materia prima pentru formarea petrolului.

De asemenea, consideram necesar sa caracterizam sedimentele cu M.O. de aceaste calitate ca formand niste faciesuri specifice, favorabile generarii de petrol si gaze.

4.2.1. CONDITIILE DE MEDIU DEPOZITIONAL SI ROCILE SURSA DE PETROL

Din punct de vedere sedimentologic, conditiile de mediu favorabile formarii de roci sursa de petrol sau de roci bogate in kerogen pot fi date de doi factori: sedimentarea nisipos-argilitic, de tip paralic si sedimentarea carbonatic- argilitic cu tendinta evaporitica. Nu trebuie neglijate nici mediile continentale de tip lacustru care pot prezenta interes atat din punct de vedere calitativ cat si cantitativ. Aceste medii, adesea, in conditii puternice de temperatura si presiune, caracteristice fazei catagenetice de formare a petrolului vor duce la rezultate mai slabe in comparatie cu celelalte medii de sedimentare amintite.

4.2.1.1. <u>MEDIUL DE SEDIMENTARE NISIPOS- ARGILITIC</u>

Acest mediu se caracterizeaza prin prezenta unei serii de sisturi negre piritoase, adesea cu intercalatii de nisipuri si carbuni in variate proportii. Intercalatiile in cea mai mare parte a situatiilor apar de forma lenticulara si sunt in legatura cu faciesuri lacustre, salmastre sau marine.

Corespunde suprafetelor cu subsidenta puternica, activitate aluviala intensa si cu o rapida rata de ingropare, situate in vecinatatea gurilor de varsare a fluviilor (a apelor cu debite mari).

M.O. este de origine continentala, constituita in principal din sfaramaturile de plante superioare, bogate in celuloza si lignina, care sunt carate de curenti in lacuri, lagune sau mari, fiind insotite de material detritic abundent - nisipuri si argile. Rapiditatea ingroparii sedimentelor sau adancimea mediului constituie obstacole in sistemul de miscare al fundului bazinului.

In zonele cu sedimentare inceata acest material este atacat de microorganisme. Celuloza si partial lignina sunt atacate si ca urmare vom regasi mici cantitati de ceruri si lanturi lungi ale n- alcanilor. Kerogenul rezultat din aceste transformari este obisnuit de tipul II care poate produce un petrol parafinic si numai in rare situatii nafteno- parafinic. Hidrocarburile saturate pot ajunge pana la 60 - 90% in acest tip de petrol, cele aromatice 10 - 30% in totalul hidrocarburilor, rasinile si asfaltenele in general sub 10%. Sulful in mod normal este absent, iar daca apare nu depaseste 0,5%.

Pentru acest tip de petrol de origine nemarina este remarcabila cantitatea ridicata de rasini care- i confera o vascozitate destul de mare.

Acest tip de petrol este intalnit in cretacicul din bazinul de pe coasta Braziliei, in tertiarul din bazinul Orinoco, in Indonezia, in Gabon.

Tot din aceasta categorie sunt considerate a face parte si petrolurile din campurile

Handil si Bekapai din Delta Mahakam (Estul Kalimantanului) cu amendamentul ca in aceasta zona se pare ca s- a format dintr- un kerogen de tipul III, este puternic parafinic, bogat in parafina cu greutate moleculara mare si foarte sarac in sulf (in jur de 0,06%).

4.2.1.2. MEDIU CARBONATIC SI EVAPORITIC

M.O. provenita dintr- un pur mediu marin este bogata in proteine, hidrati de carbon si lipide provenite din plancton si alge. Pe baza acestei materii prime se dezvolta un kerogen de tipul II care daca evolueaza normal duce la formarea de petroluri nafteno- parafinice sau intermediare (aromatice). Hidrocarburile saturate pot constitui 40 - 70%, iar cele aromatice 25 - 60% din totalul hidrocarburilor. Rasinile si asfaltenele pot fi relativ abundente, iar sulful de asemenea poate apare in cantitate destul de mare.

Din aceasta categorie fac parte petrolurile din cretacicul Orientului Mijlociu, devonianul din Alberta, cretacicul inferior din Africa Ecuatoriala.

Mediul cu tendinta evaporitica este in general reprezentat prin sisturi negre, calcare negre adesea bituminoase, fosfatice si radioactive si uneori silicioase. Frecvent corespund marginilor continentale vechi, depresiunilor marginale, in general zonelor cu climat arid. Depozitele detritice sunt slabe, stratificatia este foarte fina, iar mediului ii este caracteristica o salinitate ridicata. Sedimentarea poate fi relativ inceata si cantitatea de materie organica ridicata. Organismele bentonice sunt in general absente, predomina planctonul caracteristic acestui tip de mediu. Sedimentele sunt foarte fine constituite din alternante fine de diferite tipuri de formatiuni, care denota absenta curentilor de fund si a microorganismelor.

Kerogenul din rocile carbonatate este considerat a fi de calitate foarte buna, fiind constituit din M.O. amorfa provenita din material algal, de origine sapropelica. Absenta componentilor din lignina sau a altora care au suferit diferite alte tipuri de transformari face ca acest kerogen sa fie de calitate foarte buna, ratia H/C este ridicata si astfel ii asigura un bun potential in evolutie.

In timp ce malul carbonatic se litifica, aparitia sa in fisurile foarte numeroase ale formatiunii nu este posibila datorita slabei sale plasticitati. Aceste microfisuri reprezinta principala cale pe care sunt expulzate hidrocarburile formate, expulzare care se face in medie mult mai ridicata fata de formatiunile sistoase. Acest petrol este in general greu pentru ca este bogat in compusi polari, rasini si asfaltene si in sulf care pot ajunge la 5 - 10% si provin din alterarea compusilor aromatici. Este bogat in metale ca: Ni, Cu, Co, Mn si U.

Acest tip de petrol apare in Orientul Mijlociu, in special in Siria si Irak, in Aquitania, Venezuela si Mexic.

Mediile recifale sunt foarte prolifice, dar materia organica pe care o contin este foarte puternic degradata si mineralizata. Salinitatea ridicata a mediului face posibila manifestarea unor continuturi foarte ridicate de materie organica derivata dintr- o mare varietate de organisme. Putem considera ca reprezinta roci surse excelente.

4.2.1.3. MEDIU LACUSTRU

In timp ce principalele roci sursa sunt formate in conditii marine, aceste nu sunt totusi indispensabile si din aceasta cauza sunt diferite bazine cu petrol si gaze care s- au format in mediu lacustru. Printre principalele bazine carora le corespund aceste tipuri de conditii sunt:

- Tertiarul din zona mediana Magdalena (Columbia), Pakistan, China;
- Carboniferul din Marea Britanie (Midlands);
- toate sisturile petrolifere si petrolul din eocenul formatiunilor de Green River si in

bazinele Green River si Uinta (Wyoming, Utah, Colorado).

Lacurile si o parte din lagune pot oferi conditii favorabile de dezvoltare pentru alge, in special pentru acelea din categoria botryoccocus si cyanophycae, care sunt capabile sa foloseasca direct N din atmosfera. In aceste conditii densitatea planctonului si a altor organisme creste rapid si se stopeaza penetrarea luminii. Din aceasta cauza se creeaza un contrast intre suprafata apei foarte bogata in materie organica si straturile interioare care au un caracter stagnant si anaerobic. In aceste conditii organismele mor si sunt create conditiile de putrefactie si de concentrare a acestora pe fundul acestor bazine. Toate aceste conditii reprezinta un veritabil "factor de kerogen". Acest tip de conditii sunt intalnite si in cadrul Marii Negre.

4.2.2. CONDITIILE ANOXICE DE MEDIU SI ROCILE SURSA DE PETROL

Materia organica moarta este foarte instabila termodinamic, chiar la valori de energie scazute ale mediului inconjurator. In mare proportie ele servesc ca sursa de energie si de nutritie pentru organismele vii. Microorganismele, din categoria bacteriilor joaca un rol critic in descompunerea materiei organice din coloana de apa a bazinului de sedimentare, in apa interstitiala a sedimentelor.

Degradarea bacteriana este foarte eficienta in apa aerata (bogata in oxigen).

Procesele de oxidare bacteriana pot fi ilustrate astfel:



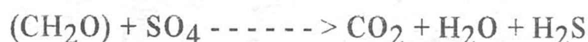
$$(CH_2O) + O_2 \text{ - - - - - -> } CO_2 + H_2O$$

Cand aprovizionarea cu oxigen este insuficienta, oxidarea materiei organice de catre bacteriile anaerobe utilizeaza ca sursa de oxigen nitratii, dupa schema:



$$(CH_2O) + 4NO_3 \text{ - - - - - -> } 6CO_2 + 6H_2O + 2N_2$$

Necesarul de oxigen nu se ia numai de la azotati. Bacteriile anaerobe pot sa realizeze oxidarea si prin utilizarea sulfatilor in conformitate cu schema de reactie urmatoare



$$(CH_2O) + SO_4 \text{ - - - - - -> } CO_2 + H_2O + H_2S$$

In procesele anaerobice un rol important il au procesele de fermentatie. In acest tip de fenomene, gruparea carboxil (CO_2) din materia organica insasi sau din microorganismele existente se autoconsuma. Acest tip de fermentatie este specifica bateriilor de metanogeneza. Acest tip de procese este complex si ocupa un loc terminal in cadrul proceselor anaerobice. Producerea de metan se face pe contul CO_2 prin reducere cu H_2 sau pe seama acetatilor si metanolului formati.

Hidrocarburile mai grele, cel putin de tipul butanului sunt totdeauna asociate cu bacteriile metanice in apa anoxica in care sunt semnalate.

Fermentatia metanica anaeroba este comuna zonei de reducere a sulfatilor in sedimentele marine recente si de asemenea, este asociata cu o apa anoxica, in care atat nitratii cat si sulfatii se gasesc la nivelul cel mai scazut de concentratie.

Degradarea anaerobica a materiei organice este din punct de vedere termodinamic mai putin eficienta fata de descompunerea aerobica.

Mediul inconjurator acvatic anoxic este masa de apa lipsita de oxigen in care virtual este intrerupta activitatea biologica aerobica. Conditiile anoxie incep acolo unde cererea de oxigen din coloana de apa depaseste aportul in acest element. Este de inteles faptul ca nece-

sarul de oxigen este mare in zonele de suprafata, cu productivitate biologica mare in care se realizeaza o circulatie larga a apei.

M.O. din sedimentele formate in conditiile unei coloane de apa anoxica se caracterizeaza printr- o mare bogatie in lipide, fapt datorat probabil biochimiei specifice activitatii bacteriene anaerobe.

Putem ilustra comportarea M.O. in conditii aerobe si anaerobe pe baza observatiilor facute in cele doua cazuri, pe sedimente marine la care se pastreaza constanti o serie de parametrii si anume: inaltimea coloanei de apa si rata de sedimentare.

Astfel, in fig. 26 este redata degradarea M.O. in conditiile unui mediu oxidic.

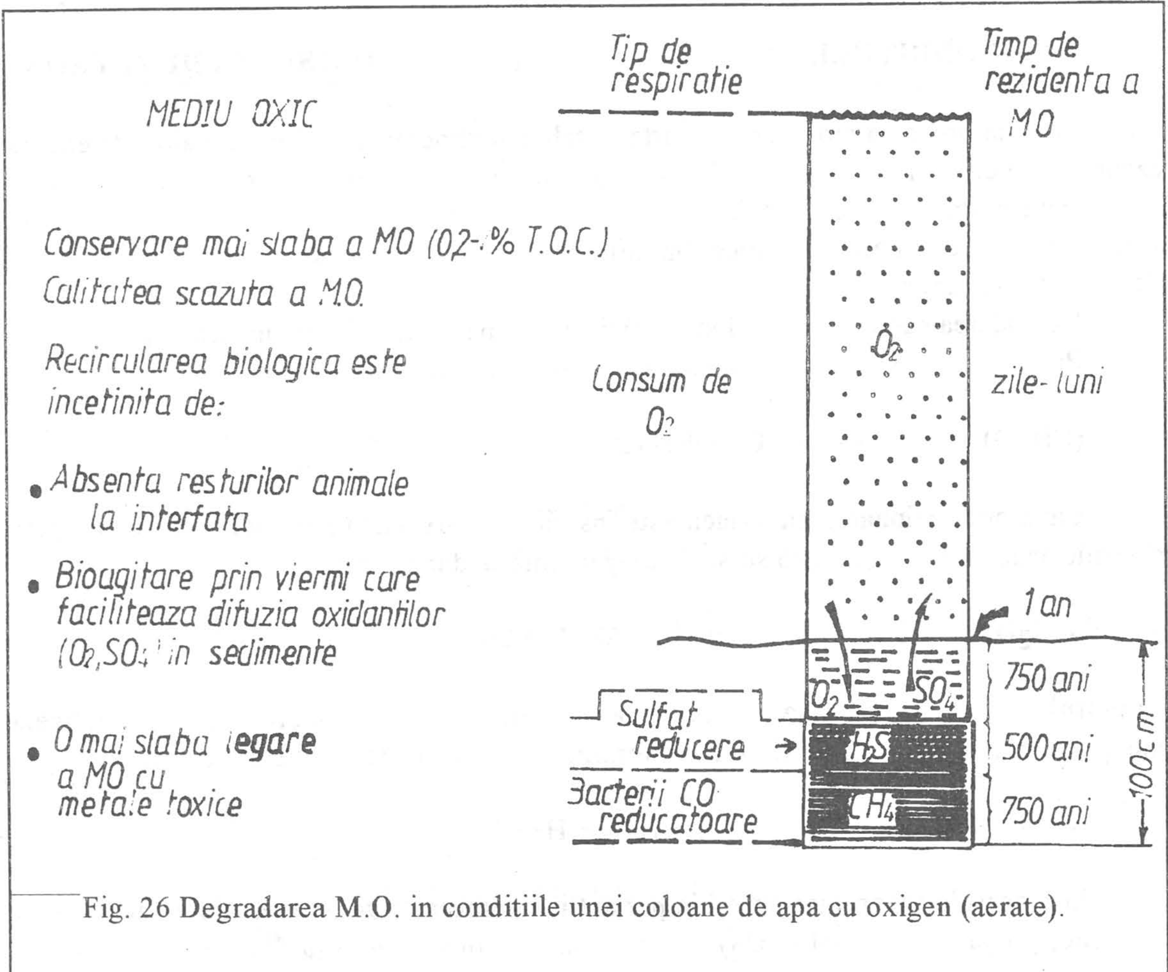


Fig. 26 Degradarea M.O. in conditiile unei coloane de apa cu oxigen (aerate).

La nivelul inferior al coloanei de apa se aduna produsele faunei bentonice si o parte din M.O. adusa de catre precipitatiile din bazinul respectiv. Exceptie fac apele superficiale, care datorita luminii care le penetreaza fac imposibila mentinerea produselor initiale deM.O. datorita activitatii acesteia pana la nivelul activitatii vitale bentonice. Malul de pe fundul bazinelor cu apa bogata in oxigen seamana cu cel din zonele anoxice. In aceasta zona, datorita insaracirii apei in oxigen pentru respiratie este blocata dezvoltarea activitatii vitale.

Cea mai obisnuita forma de a se gasi a M.O. in aceasta zona este cea in stare de suspensie, asociata cu materialul bacterian. Acest tip de M.O. are capacitatea de a se amesteca, in proportii diferite cu material anorganic, amestec care se realizeaza pe primii 5 maximum 30cm de la interfata apa/sediment. Acest amestec este posibil datorita curentilor produsi prin activitatea vitala de la acest nivel (bioturbatie). Acesti curenti sunt omniprezenti in zona de fund a mediilor oxidice, indiferent de adancimea la care se gaseste fundul bazinului. Intensitatea ratei de amestec a M.O. cu materialul anorganic aparent nu este corelabila cu

tipul de sediment si nici cu rata de sedimentare. De aici ideea ca aceasta rate poate fi influentata de marea variabilitate a biomasei participante in aceste procese.

Degradarea M.O. in conditiile unei coloane de apa anoxica este prezentata sintetic in fig.27.

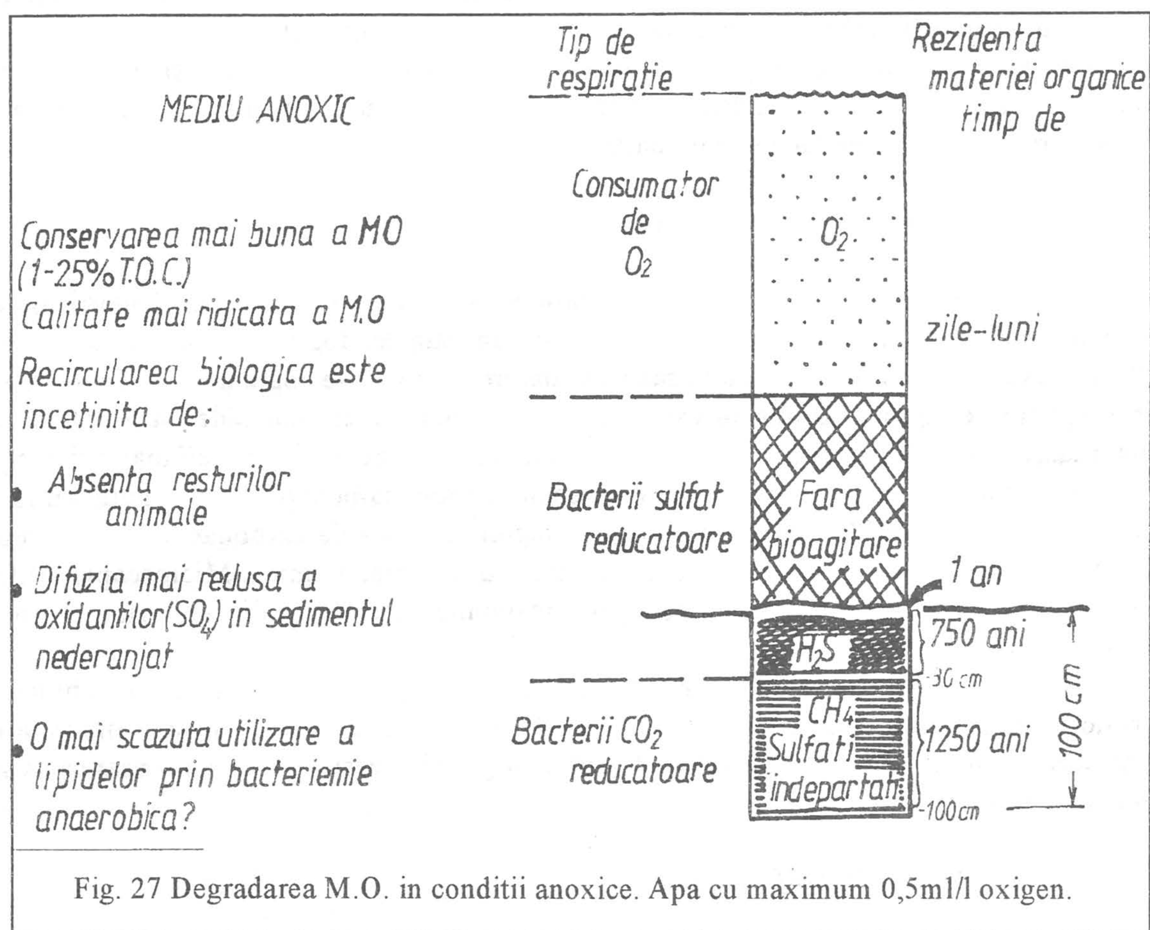


Fig. 27 Degradarea M.O. in conditii anoxice. Apa cu maximum 0,5ml/l oxigen.

In zona cea mai de fund a coloanei de apa, aceasta este golita de oxigen (obisnuit in absenta H_2S) insaracita sau eventual eliminata datorita ativitatii vitale specific bentonica. Biomasa din zona bentonica nu este afectata de scaderea concentratiei in oxigen pana la 1ml/l,dar la valori in jur de 0,7ml/l pana la 0,3ml/l grabeste descresterea activitatii vitale de 5 ori. La valori ale concentratiei de oxigen sub 0,3ml/l hrana necesara activitatii vitale este rara. Curentii datorita activitatii vitale eventual inceteaza. La o concentratie a oxigenului de 0,1ml/l materialul ca hrana dispare.

Din compararea datelor exprimate in figurile 26 si 27 se observa ca la o rata de sedimentare identica, materia organica moarta este expusa conditiilor oxidante un timp mai indelungat in procesele care se produc in cadrul coloanei de apa in mediu oxidic fata de mediul anoxic, datorita curentilor provocati de activitatea vitala. Datorita acestor curenti, materia organica, untr- un mediu oxidic, este supusa oxidarii timp de cateva sute de ani.

Este de mentionat faptul ca viteza de tranzitare a materiei organice moarte a coloanei de apa este diferita si anume de 0,10 - 5m/zi. Astfel, se estimeaza ca o coloana de apa de 4km este traversata intr- un timp ce nu depaseste 15 zile.

Ramanerea materiei organice un timp mai indelungat in coloana de apa, datorita unor procese de sedimentare asociate, face ca aceasta sa se conserve. Daca coloana de apa ofera conditii bune care asigura dimensiunile particulelor de materie organica, atunci va fi influentata cantitativ si calitativ si materia organica din sedimente.

4. 2. 3. FACIESURILE ORGANICE

Faciesul organic este definit ca o unitate de roci care se distinge de rocile din jur prin caracterul lor de roci purtatoare de M.O., net diferit de rocile sedimentare cu caracter anorganic. Se defineste ca orice facies, numai ca acesta este un biofacies. In orice facies organic apar impreuna carbonati si material argilos in diferite proportii.

Functie de relatia in care se gaseste materia organica cu matricea rocii si de asemenea, in masura in care faciesul organic este asociat cu roci mai bogate sau mai sarace in carbonati, se pot separa patru tipuri de faciesuri organice.

4.2.3.1. FACIESUL ORGANIC A

In acest facies cele doua componente, carbonatica si argiloasa, apar in proportii similare, fiind specifice unui mediu de sedimentare cu un caracter foarte ridicat anoxic. Acest caracter anoxic poate sa fie preexistent sau sa se datoreze M.O.care apare in cantitate mare in cadrul acestor sedimente.Rocile in care este asociat sunt heterogene,adesea prezinta un caracter laminat iar cantitatea de carbon organic total (TOC) este moderata sau foarte ridicata

Acest facies este, se pare, cel mai des asociat cu roci carbonatice si mai putin cu roci argiloase. Se justifica acest comportament prin faptul ca in rocile carbonatice este prezent mai putin fenomenul de alterare terestra anterioara si degradarea termica. Microscopic, M.O. de obicei este amorfa, bine omogenizata. Se presupune ca provine din material de tipul algal/bacterial.

Deci acest facies este dezvoltat cu precadere in roci carbonatice datorita stabilitatii lor ridicate.Aceste roci sunt excelente potentiale roci sursa de petrol,dar care prezinta o redusa accesibilitate catre rocile rezervor. Pentru a migra din aceste roci este necesar ca sa se produca o puternica fracturare a carbonatilor.

4.2.3.2 FACIESUL ORGANIC B.

Acest facies organic reprezinta sursa de petrol pentru cele mai multe zacaminte din lume. Continutul de carbonati in matricea rocei variaza in limite foarte largi si anume 1- 99%.

Continutul de carbon organic (TOC) adesea depaseste 1,5% din greutate, iar M.O. este dominant amorfa. Sedimentele sunt obisnuit laminate sau apar cu structura in benzi ceea ce ne dovedeste ca apa a prezentat conditii anoxice, care s-au pastrat si dupa depunere.

Conditiile favorabile depunerii acestui facies pot fi simplificate intr- un scenariu de tipul:

1. Depunere rapida de M.O. care creeaza local conditii anoxice, intr- un mediu general oxidic. Acest mod de formare este descris in zona selfului din S.W.Africii.

2. Depunerea materiei organice (M.O.) intr- o zona cu un strat cu o concentratie in- fima de oxigen care creaza un mediu anoxic local in zona superioara a pantei in cadrul unui bazin de sedimentare.(Formatiile de Monterey - California de sud)

3. Straturi diferite ale coloanei de apa se caracterizeaza prin salinitate sau temperaturi diferite, care fac posibila aparitia unei stratificari persistente pe baza densitatilor variabile.Aceasta stratificare ce apare in coloana de apa impiedica aprovizionarea cu oxigen, producandu- se o insaracire in acest element,chiar daca acesta este consumat incet de catre procesele de oxidare ale M.O.Din aceasta cauza,conditiile anoxice initiale se desvolta in aceste bazine de sedimentare functie de topografia lor, extinderea se realizeaza gradual de la zona de infiltrare a oxigenului catre limita superioara de amestecare a apei. Densitatea strati-

ficata datorita diferentelor de salinitate dezvoltata in zonele cu regim evaporitic adesea reprezinta preludiul depunerii rocilor sursa bogate in carbonati. Acest tip de scenariu se poate considera a fi caracteristic in bazinul Delaware din vestul Texasului- New Mexico.

In multe situatii,in conditiile unui mediu depozitional carbonatic intr-o zona cu ape putin adanci este posibil sa se acumuleze si sa se mentina cantitati importante de M.O. Datorita continuturilor mici de fier pe care le contin carbonatii acestia tind sa genereze si sa retina H_2O.Acest compus are capacitatea sa imprime mediului un caracter anoxic. In conditiile in care este o productivitate mare de materie organica, o cantitate mare de carbonati, o cantitate redusa de material argilos se poate crea o interfata H_2S - O_2 la interfata apa/ sediment.

In cea mai mare parte, M.O. din faciesul B este de tip marin si este asociat cu roci mai bogate sau mai putin bogate in carbonati sau minerale argiloase. Pentru rocile mai bogate in material argilos continutul in M.O. de natura terestra este mai ridicat. Este cunoscut faptul ca cerurile sau maceralii mai bogati in hidrogen ai plantelor terestre (spori, polen, cuticule si macerali bogati in hidrogen - vitrinit) sunt mai rezistenti la atacul bacterial. In cazul in care influenta M.O. terestre este minora, ea va fi dominata de M.O. marina bogata in varietati cu preponderenta de hidrogen si cu capacitate de a forma petrol. Daca implicatia M.O. terestre este substantiala rezulta un facies organic B + C cu capacitate mai redusa de a forma petrol si cu o disponibilitate de a genera compusi gazosi primari specifici degradarii acestui tip de materie prima organica.

Statistic exista o serie de diferente intre petrolul generat de rocile bogate in carbonati sau bogate in componenti argilosi din faciesul B. Desi in ambele situatii este generat petrol nafteno- parafinic, cantitatea de parafine creste cu gradul de maturitate al M.O. si cu cresterea contintului de material terestru in totalul M.O. Petrolul format in roci sursa cu argile bogate in fier de obicei prezinta continuturi reduse in sulf in timp ce petrolul legat de roci sursa carbonatice si silicioase din faciesul B contin sulf la valori moderate catre mari.

4.2.3.3. FACIESUL ORGANIC C

Acest facies este un facies organic preponderent generator de gaze si este constituit din depozite sedimentare cu matrice argiloasa slab carbonatica in care sarcina organica este provenita din oxidareapartiala a M.O. de natura (de provenienta) terestra. Uriasa grosime a rocilor cu M.O. este asociata marginilor continentale extinse in timpul erelor Mezozoice si Cenozoice.

Faciesul C poate sa apara si in roci calcaroase dar din punct de vedere volumetric sunt neimportante si apar in straturi limitate ca dezvoltare spatiala.

M.O. terestra poate fi adusa in formatiuni carbonatice, dar pentru ca ea este asociata preponderent cu material argilos se constata o slaba afluenta catre acest domeniu. M.O. care se formeaza intr- un mediu carbonatic este dominata de potentialul sau pentru faciesurile organice A si B. Bineinteles, ca prin variatiile concentratilor in oxigen a apei, la interfata apa/sediment poate sa stabilizeze conditiile pentr degradarea M.O. in facies C.

Un scenariu pentru formarea faciesului C in roci carbonatice este existenta din loc in loc a M.O. foarte degradate, ale carei parti de buna calitate este protejata de degradarea prin intinderea ei ca resturi scheletice in rocile carbonatice. In aceste cazuri cantitatea de TOC obisnuit este foarte redusa. Acest facies, din punct de vedere economic este neinteresant cand este in roci carbonatice.

4.2.3.4. FACIESUL ORGANIC D

Cea mai mare parte a rocilor carbonatice contin faciesul organic D negenerator de hidrocarburi, de fapt este cunoscut ca numai partial rocile carbonatice sunt roci sursa excelente. Este cunoscut faptul ca pentru cea mai mare parte a rocilor carbonatice mediul de depunere se caracterizeaza printr- o ambianta foarte oxigenata.

Pentru aceste depozite este specifica o cantitate redusa de carbon organic total (TOC) dar care prezinta o rata ridicata a raportului hidrocarburi generate/ TOC, din aceasta cauza ocazional pot deveni roci sursa.Hunt (1967) le considera ca fiind roci cu o capacitate neglijabila de generare a hidrocarburilor.

Acest facies D apare ades in rocile sarace in carbonati. Rocile nemarine, cu exceptia celei mai mari parti a carbunilor si o parte din sedimentele din lacuri compun faciesul organic D, ca si o mare parte din sedimentele de self, in particular roci siltice si nisipoase.

Cunoscand caracterele principale ale acestor faciesuri organice consideram necesar a le sistematiza pentru a ne fi mai usor sa le privim in ansamblu din punct de vedere al capacitatii lor de a genera hidrocarburi.Datele sintetice sunt cuprinse in tabelul 18.

Tabel 18. Unele caractere ale faciesurilor organice A -D

FACIES ORGANIC	PRODUSE GENERATE	CONDITII DE MEDIU	M.O.
A	PETROL	ANOXIC (SALIN) LACUSTRU, RAR MARIN	ALGALA, AMORFA RAR TERESTRA
B	PETROL	ANOXIC MARIN	ALGAL, AMORF OBISNIT TERESTA
B - C	PETROL GAZE	VARIABIL DELTAIC	MIXTA TERESTRA SI MARINA
C	PETROL	OXIDIC MEDIU, SELF INCLINAT CARBUNI	TERESTRA MAI ALES VITRINIT, PARTIAL DEGRADATA, ALGALA
D	PETROL	UNEORI OXIDIC PUTERNIC	PUTERNIC OXIDATA SI RECICLATA

Toate faciesurile organice exista atat in roci cu caracter carbonatic cat si in cele cu caracter argilos. Ambele caractere apar in diferite proportii si bine inteles ca imprima unele diferente in fiecare caz in parte.

Faciesul organic A este de preferinta asociat cu roci carbonatate este obisnuit lipsit de material organic terestru specific depunerii carbonatilor marini, dar probabil hidrogenarea se realizeaza anorganic in conditiile unei alcalinitati ridicate.

Faciesul organic B reprezinta sursa principala pentru sute de miliarde de barili de petrol asociate atat cu formatiuni carbonatate cat si cu cele argiloase. Diferentele care pot sa apara sunt in legatura cu lipsa fierului din sistemul carbonatitelor si variatiile in ceea ce priveste natura materialului - algal sau terestru - din M.O.

Faciesul organic C este asociat in special formatiunilor cu caracter marnos, M.O. este dominant terestra, depusa direct in conditiile unei coloana de apa cu caracter oxidic, dar care poate sa apara si in roci carbonatate ca o materie organica partial degradata, dar care se

acumuleaza. Faciesul organic D apare de preferinta in roci carbonatate care se acumuleaza usor in zone putin adinci cu ape oxigenate.

4. 2. 4. EFECTELE MATRICEI ROCILOR ASUPRA FENOMENELOR DE GENERARE A HIDROCARBURILOR

Diferentele in ceea ce priveste tipul de matrice a rocei este normal sa influenteze procesele de generare a hidrocarburilor din rocile sursa. Influentele pot fi de doua tipuri si anume: sa usureze, sa favorizeze aparitia acestora, deci efecte cu caracter catalitic, sau sa ingreuneze fenomenele de generare. In ambele situatii problemele care se pun sunt complicate si nu in totalitate elucidate.

Efectele catalitice - Argumente in ceeace priveste rolul catalitic al carbonatilor si al mineralelor argiloase asupra proceselor de generare a hidrocarburilor s- au lasat asteptate foarte mult timp, desi experimentarile au fost numeroase si nu putini au fost cei care s- au ocupat de aceasta problema. in opinia lui Jones (1984) acest timp indelungat in care s- a lucrat mult, dar s- au obtinut rezultate foarte controversate se datoreaza urmatorilor factori: (1) cele mai multe dintre experimentari au dat rezultate performante pentru hidrocarburi si acizi organici, compusi cu o ratie foarte mare suprafata - volum, si nu pentru kerogen la care ratia suprafata - volum este mult mai mica; (2) o serie de efecte se desfasoara sub suprafata de contact a rocei generatoare de hidrocarburi. Aceste efecte pot fi minore, dar este dificil a aprecia intensitatea acestora si rolul lor; (3) acest tip de efecte este demonstrat ca sunt foarte puternice in rocile cu TOC (carbon organic total) in cantitate redusa, comparativ cu kerogenul care prezinta ratia suprafata - volum scazuta. Cei mai multi dintre geochimistii angrenati in cercetarea pentru petrol, in modelarile utilizate, de obicei nu percep deosebiri interesante intre efectele catalitice datorate matricei carbonatice sau argiloase a rocilor.

In situatia unei roci sursa excelenta pentru petrol numai o mica proportie din M.O. potential generatoare este in contact cu carbonatii sau cu mineralele argiloase in timpul generarii primare de hidrocarburi. Ceea ce este evident insa, este efectul catalitic care poate sa apara in timpul miscarii bitumenelor in interiorul sau in afara rocei sursa bogata in material organic. In aceasta situatie, daca miscarea este primara direct prin fracturi, acest

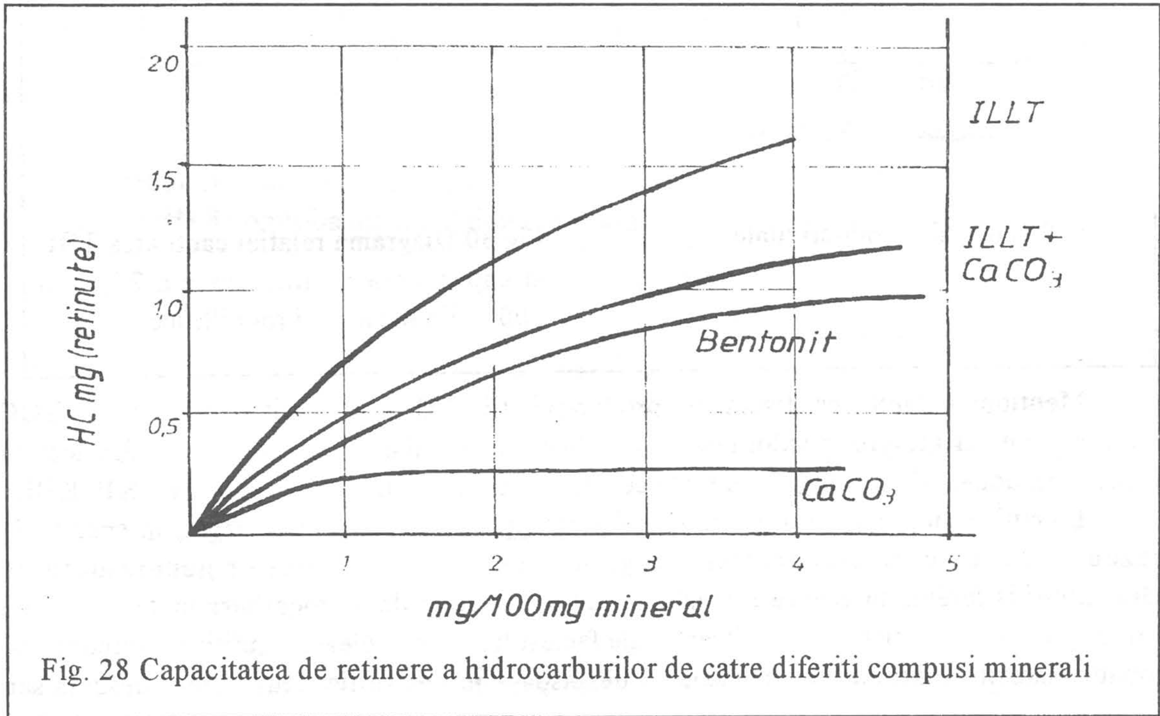


Fig. 28 Capacitatea de retinere a hidrocarburilor de catre diferiti compusi minerali

efect este mic. Saturatia se realizeaza rapid. O posibila exceptie poate sa apara in cazul efectelor catalitice datorate argilelor din rocile sursa in care hidrocarburile se deplaseaza pe distante substantiale datorita presiunii din aceste formatiuni cu porozitate ridicata.

O serie de cercetatori considera, ca in cazul rocilor sursa bogate in material organic, efectul catalizator al matricei rocei sursa nu este semnificativ.

Consideram necesar a exemplifica cele discutate printr-o serie de date ce cuprind unele dintre experimentarile facute. Astfel, in diagrama din fig. 28 se poate distinge capacitatea ridicata de retinere a hidrocarburilor generate de catre materialul illitic.

Este de mentionat faptul ca experimentul s-a realizat utilizand ca material organic kerogen de tipul II adaugat in diferite cantitati (1, 2, 3, 4, 5 mg) pe suport de 100 mg din diferite minerale ($CaCO_3$, bentonit, illit + $CaCO_3$ si illit)

Mai mult, experimentarile iau in discutie si necesarul de TOC pentru a face posibila trecerea prin porii unei roci cu caracter illitic. Este interesant de observaţ relatia dintre cantitatea de TOC si posibilitatea de a fi traversati integral sau partial porii acesteia.

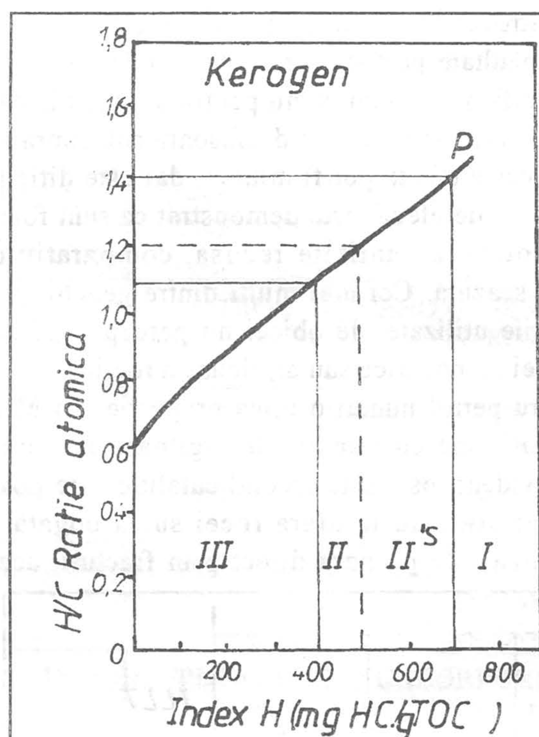


Fig.29 Curba de productivitate

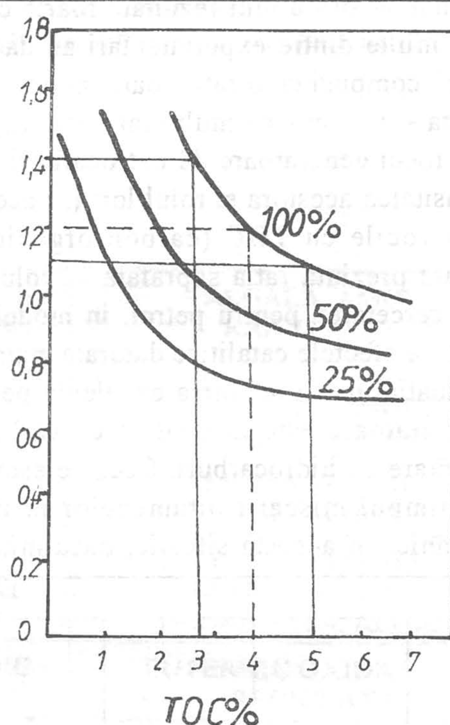


Fig.30 Diagrama relatiei cantitatea TOC si capacitatea de traversare a 25,50 si 100% din porii unei roci illitice.

Mentionam faptul ca discutarea productivitatii M.O. si a cantitatii minime de TOC necesara traversarii tuturor porilor unei roci illitice sau numai a unei anumite parti din aceasta se face pornindu-se de la kerogen in toate cele trei tipuri separate si cunoscute (KI,KII, KIII).

Efectul de ingreunare a generarii de hidrocarburi este un proces legat, in special de prezenta secventelor carbonatice fin grauntoase in cadrul rocilor generatoare de hidrocarburi.Diferenta in ceeace priveste timpul de generare de hidrocarburi apare in ambele situatii - roci carbonatice, roci argiloase - ale faciesului B, in aceleasi conditii detemperatura, probabil datorita faptului ca procesele se desfasoara in conditiile unui sistem deschis sau

inchis. De exemplu, este cunoscut faptul ca in cazul bombei de piroliza experimentala reactia de regenerare de hidrocarburi, atinge echilibrul daca produsele generate nu se departeaza prea mult. In cele mai multe situatii stratigrafice presiunea locala a edificiului se disipeaza in gradientul regional de presiune.

In secventele carbonatice cu granulatie fina, uneori chiar si in cele argiloase bogate in materie organica, obisnuit se produce o generare moderata de hidrocarburi. Uneori este posibil sa se gaseasca in structuri cu presiuni ridicate, care se mentin local ca valori suficiente pentru a incetini reactiile chimice pentru generarea aditionala de hidrocarburi.

Acest fenomen de incetinire a procesului de generare de hidrocarburi este intilnit si in cazul formatiunlor argiloase etanse sau situate la presiuni ridcate, dar este probabil mai comun rocilor carbonatice fin grauntoase datorita porozitatii si permeabilitatii lor reduse aparute ca urmare a istoriei lor termice.

Intr- o serie de roci sursa carbonatice, incetinirea generarii de hidrocarburi datorata presiunii locale creaza conditiile unei "bombe" care este usor sa explodeze daca sistemul este condus la temperaturi destul de mari sau apar conditiile unor fracturi tectonice.

Aceste observatii conduc la explicarea existentei in aceeasi sectiune: migratie similara si contraste de roci sursa de petrol- bogate in carbonati.

***

Urmarind datele consemnate in acest capitol, este evident faptul ca procesele ample pe care le suporta M.O., procese care indiferent de calitatile ei tind sa o transforme in produse din categoria hidrocarburilor sunt deosebit de complexe si ample.

In cadrul acestor noi conditii de evolutie M.O., functie de compozitia sa se va comporta mai mult sau mai putin diferit, astfel ca astazi, suntem pusi in situatia sa refacem drumul acesteia pina la ceeace numim acumularile de petrol si gaze. Tot acest drum este deosebit de complicat de refacut, dar de la an la an sunt aduse completari la cunoasterea istoriei M.O. - zacaminte de petrol.

Este de mentionat faptul, ca celor discutate pana in prezent li se adauga numeroasele si variatele procese care apar in timpul transportului hidrocarburilor de la roca sursa la roca acumulatoare - roca rezervor. Este interesant sa ne reamintim variatile care apar in timpul transportului numai in ceeace priveste repartizarea pe categorii de hidrocarburi pentru a avea o imagine a complexitatii fenomenelor (fig.3).

5. COMPOZITIA IZOTOPICA A MATERIEI ORGANICE

Carbonul in hidrocarburi este reprezentat prin doi izotopi - C^{12} si C^{13}. Relatia dintre ei se da functie de o proba standard dupa formula:

$$\delta C^{13} = \frac{(C^{13}/C^{12}) - (C^{13}/C^{12})_{standard}}{(C^{13}/C^{12})_{standard}} \times 1000$$

Standardul international este functie de relatia celor doi izotopi in belemnit.

Daca $\delta > 0$ - probele sunt imbogatite in izotopul mai greu C^{13}, iar daca $\delta < 0$, probele sunt mai usoare, deci mai bogate in C^{12}.

Limitele de variatie a continuturilor, functie de acuratetea masuratorilor variaza cu ± 0,1 -0,2 ‰, adica cu 1 - 2 ppm fata de C total.

S- au masurat valorile lui δ pentru diferite tipuri de roci si de materie organica. Datele sintetice sunt cuprinse in fig.31 din care se pot observa o serie de comportamente foarte

diferite pentru compusi cu C proveniti din medii diferite.

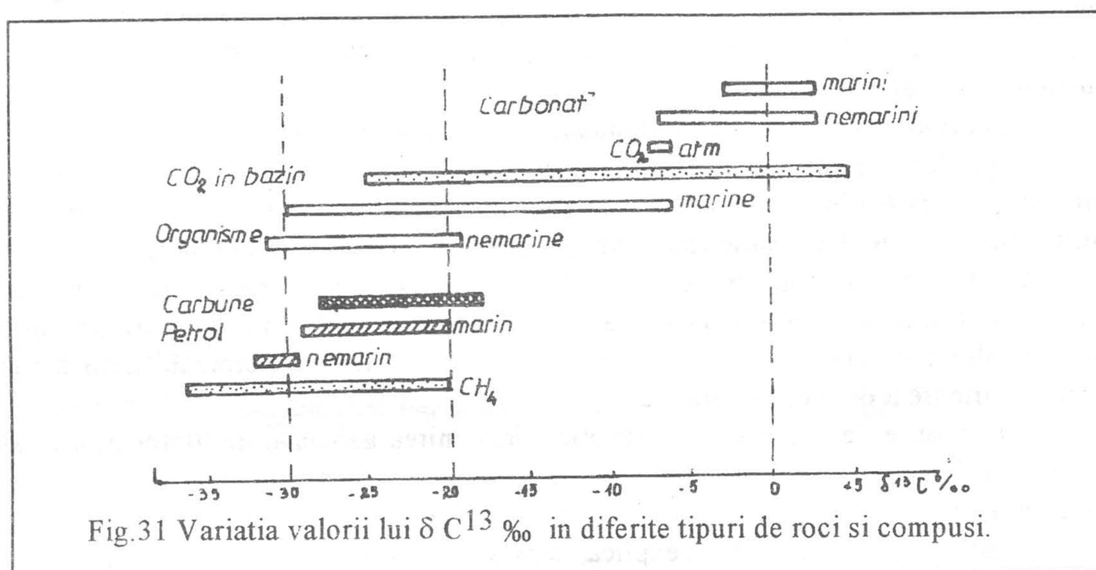


Fig.31 Variatia valorii lui δ C^{13} ‰ in diferite tipuri de roci si compusi.

Este evident faptul ca in carbonatii marini, valoarea lui δ oscileaza cu 3‰ in jurul valorii 0, acesta datorata faptului ca standardul utilizat este continutul izotopic al C in belemniti.

Carbonatii nemarini se dovedesc a fi mai usori; este in jur de -5 ±3‰ in jurul lui 0.

Substanta organica este totdeauna mai usoara fata de carbonati.

δ in organismele marine, statistic vorbind, este mai ridicat ca in cele continentale (in jur de 5‰). Aceasta ar putea fi justificata de faptul ca plantele marine consuma ioni de carbonat si bicarbonat din apa marii prin fotosinteza, iar cele continentale utilizeaza CO_2 din atmosfera.

Aceasta diferenta de 5‰ se pastreaza si pentru petrolurile de origine marina si continentala. Valoarea lui δ pentru tot petrolul si kerogenul, in general este cuprinsa intre -32 si - 20‰.

Pentru metan, domeniul este foarte larg de la -85 la -30‰ si numai in cazuri rare pana la -20‰.

Carbonatii sunt totdeauna mai grei si valoarea lui δ este functie de originea lor.

Petrolul este constituit din hidrocarburi gazoase, lichide si solide in diferite proportii. Diferitii compusi ai acestuia pot fi pusi in evidenta prin procesele de distilare. Compozitia izotopica a petrolului este reprezentata printr- o variatie a lui δ intre -30 si - 20‰, similara si pentru kerogen. Petrolul de origine continentala si δ C^{13} variaza intre -32 si - 28‰, iar cele marine care sunt si in cantitatea cea mai mare sunt caracterizate printr- un δ ce variaza in limite mai largi, de la -32 la -21‰.

Este interesant sa cunoastem si compozitia izotopica a petrolului in comparatie cu diferitele tipuri de hidrocarburi (fig. 32).

In cadrul gazelor naturale, metanul este unul dintre compusii cei mai raspanditi, in unele situatii ajungand pana la 90% sau chiar 100% in compozitia acestora.

Compozitia izotopica a metanului variaza in limite foarte largi, astfel δ C^{13} are valori intre -90 si -20‰. Aceste diferente, atat de mari, pot fi explicate, in special prin gradul diferit de maturizare a materiei organice si a hidrocarburilor.

In fig. 33 este cuprinsa variatia compozitiei izotopice a metanului in cadrul procesului complex de aparitie a sa din materia organica.

Metanul de origine bacteriana se caracterizeaza prin valori ale lui δ de -90 si -70‰, gazul rezultat din diageneza incipienta avand δ C^{13} de -70 pana la -40‰. CH_4 care apare

asociat cu hidrocarburile lichide, in "fereastra de petrol" prezinta valori de -50 pana la -40‰ pentru δ. Gazul catagenetic obisnuit prezinta pentru valori pana la -45‰, posibil -30‰, sau chiar - 20‰.

Pentru determinarea originii metanului din gazele naturale este elocventa diagrama din fig 34 care este bine a fi corelata cu diagrama din fig. 35.

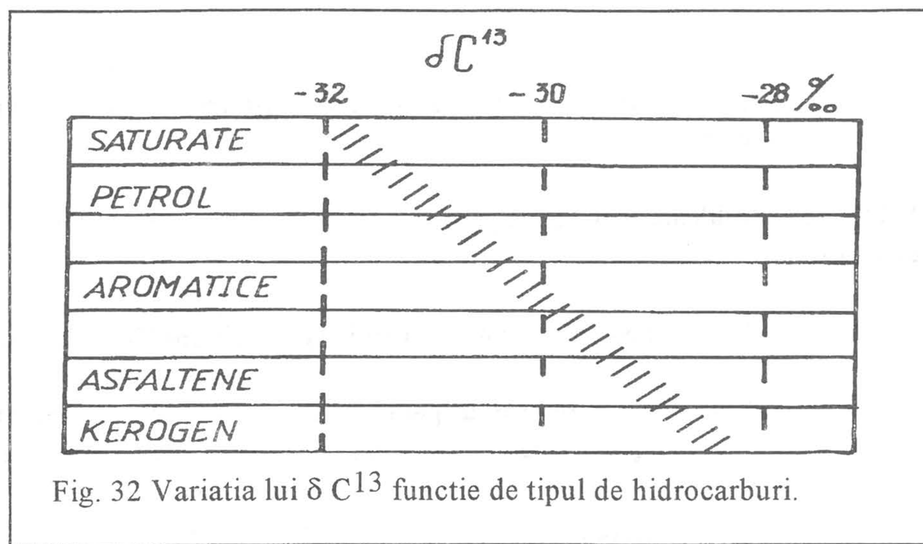


Fig. 32 Variatia lui δ C^{13} functie de tipul de hidrocarburi.

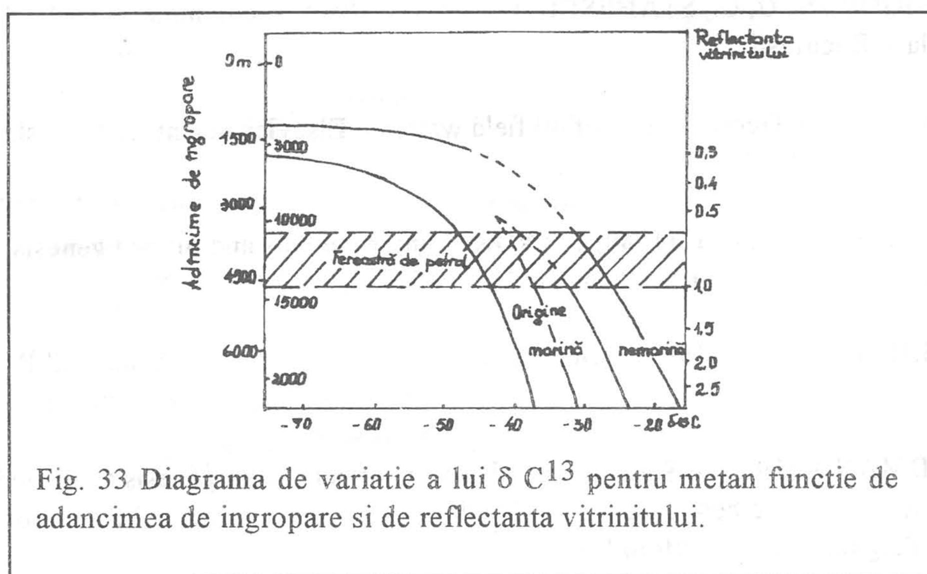


Fig. 33 Diagrama de variatie a lui δ C^{13} pentru metan functie de adancimea de ingropare si de reflectanta vitrinitului.

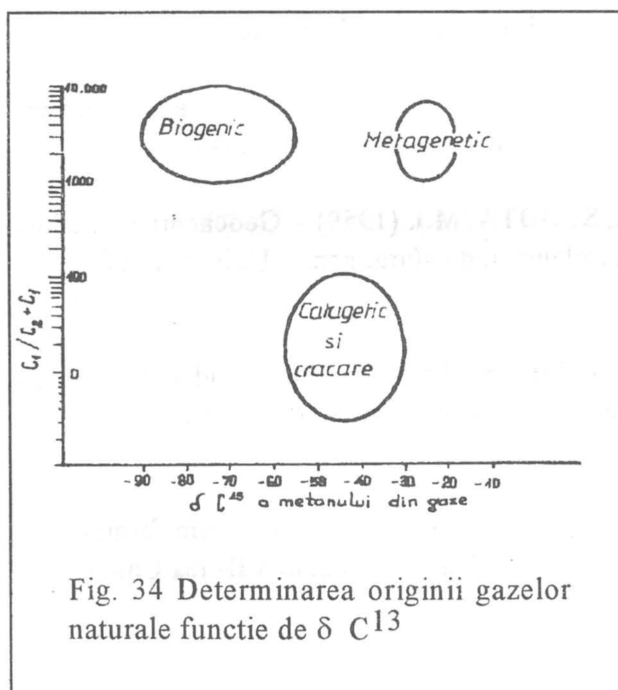


Fig. 34 Determinarea originii gazelor naturale functie de δ C^{13}

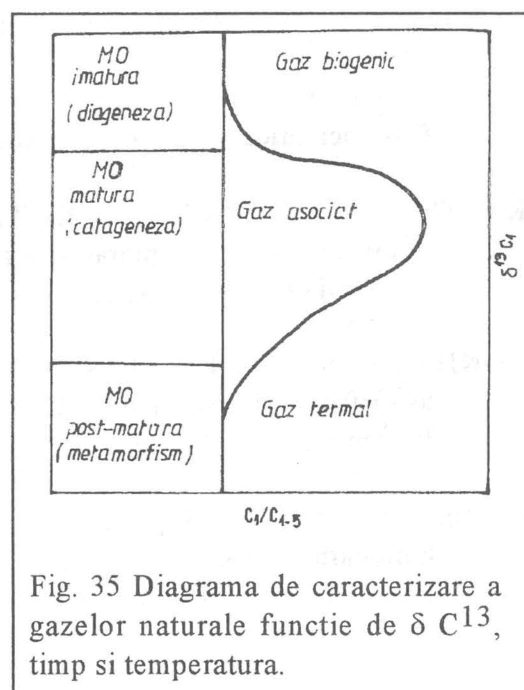


Fig. 35 Diagrama de caracterizare a gazelor naturale functie de δ C^{13}, timp si temperatura.

BIBLIOGRAFIE

BALTES, N. (1980) - Algele si importanta lor in generarea hidrocarburilor. - Rev. Mine, Petrol si Gaze, 12. - Bucuresti.

BADALUTA, A. (1987) - Probleme speciale de geologia petrolului. - Multiplicat Tipografia Univ. Bucuresti.

BORDENAVE, M. L. (1993) - Applied petroleum geochemistry - Editions Technip Paris.

BRAYEE, EVANS E.D. (1961) - Distributions of n- paraffins as a clue to recognition of source beds. Geoch. et Cosm. Acta - Pergamon Press Oxford - London- New York- Paris.

CIULEI, S., GRIGORESCU, C., STANESCU, U. (1993) - Plante medicinale - vol.I - Ed. Medicala - Bucuresti.

COLLINS, G.A. (1975) - Geochemistry of oil field waters - Elsevier Scientific Publishing Company - New York.

DEMAISON, G.J., MOORE, G.T. (1980) - ANOXIC environments and oil bed genesis. The American Association of Petroleum Geologists Buletin. vol. 64 No. 8

FILIPESCU, M.N., HUMA, L. (1979) - Geochimia gazelor naturale - Ed. Acad. R.S.R. - Bucuresti.

GORDON, ERDMAN J. (1961) - Some chemical aspects of petroleum genesis as related to the problem of source bed recognition. Geochimica et Cosmochimica Acta - Vol. 2, No. 1 - Pergamon Press Oxford London.

HUNT, J. M. (1979) - Petroleum geochemistry - Freeman, San Francisco.

HUNT, J.M. (1961) - Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. - Geochimica et Cosmochimica Acta - Pergamon Press Oxford - London- New York- Paris.

KARTEEV, A.A., TABASARANSKI, Z.A., SUBOTA, M.I. (1959) - Geochemical methods of prospecting and exploration for petroleum and natural gaz. - University of California Press, Los Angeles.

KONJI HAYASE, HIROYUKI TSUBOTA (1983) - Sedimentary humic acid and fulvic acid as surface active substances. Geochimica et Cosmochimica Acta - vol. 47, No 5, Pergamon Press Oxford - New York- Paris.

LOUIS, H.C., TISSOT, B.B. (1967) - Influenta temperaturii si presiunii asupra formarii hidrocarburilor in argilele care contin kerogen. Traducere din al VII- lea Congres de Petrol, Mexic in N.G.G. 9. - Bucuresti.

MACKENZIE,A.S., HOFFMANN, C.F., MAXWELL, J.R. (1981) - Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France - III changes in aromatic steroid hydrocarbons. - Geochimica et Cosmochimica Acta - vol 45, No 8, Pergamon Press Oxford - New York- Paris.

NENITESCU, C.D. (1966 - 1968) - Chimie organica vol I si II - Ed. didactica si pedagogica Bucuresti.

PITTY, A.F. (1978) - Geography and soil properties. - University Press, Cambridge London - M. Britanie.

POPESCU, RODICA (1984) - Geochimie - Caiet de lucrari practice - partea a II- a - Multiplicat Tipografia Universitatii Bucuresti.

STECLACI, LIVIA, STECLACI, A., POPEA, FLORICA, FILIPESCU, M.N. (1962) - Prospectiunea geochimica. Ed. Tehnica.

STECLACI, LIVIA (1970) - Geochimie si prospectiune geochimica (partea a III-a) - Tipografia I.P.G.G. - Bucuresti.

TISSOT, B. (1976) - La transformation de la matiere organique. - Bull. Centre Rech. - SNPA 10, 1.

VAN KREVELEN, D.W. (1961) - Coal - Elsevier - Amsterdam.

WEDERPOHL, K.H., CORRENS, C.W., SHAW, D.M., TUREKIAN, R.K., ZEMAN,J. (1969 - 1972) - Handbook of Geochemistry - vol II. - Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York.







Tiparul s-a executat sub cda 291 la
Tipografia Editurii Universității din București

DATA RESTITUIRII

0		
19 IUN. 2003		
IAN. 20:1		
04 IAN. 2013		
12 DEC. 2013		

